

der Sommer- und Herbstcarotinoide dasselbe ist. Damit ist die Bildung der Herbstcarotinoide auf einen Umbau von Sommercarotinoiden zurückgeführt. Dieser Umbau besteht insbesondere in der Veresterung der Phytoxanthine und geschieht auf Grund neu erworbener synthetischer Fähigkeiten der «Herbstchromoplasten».

Wir danken der Firma F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG., Basel, für die uns gewährte freundliche Unterstützung, welche die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

Institut für organische Chemie
und Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern

182. Pyrolyse von Aromaten

1. Mitteilung

Biphenyl

von Tino Gäumann und J.-M. Rayroux¹⁾

(5. VI. 62)

1. Einleitung. – Biphenyl und eine Reihe von Polyphenylgemischen haben in den letzten Jahren vermehrtes Interesse als Moderatoren und Kühlflüssigkeiten für Atomreaktoren gefunden. Bei der Verwendung als Moderator ist neben der Neutronenökonomie vornehmlich das radiolytische Verhalten des Biphenyls von Interesse, während die pyrolytische Zersetzung die obere Temperaturgrenze für den Kühlmittelkreislauf bestimmt. Trotz der grossen technischen Bedeutung der beiden Zersetzungsprozesse ist weder die Radiolyse noch die Pyrolyse der Aromaten näher bekannt. Die Gründe hiefür sind teilweise darin zu suchen, dass die Analysenmethoden zur Bestimmung der Produkte ungenügend ausgearbeitet sind; teilweise fehlen auch die einfachsten Vorstellungen über mögliche Reaktionsmechanismen, die getestet werden könnten. In einer speziellen Serie haben wir begonnen, das radiolytische Verhalten von Aromaten zu untersuchen²⁾. In den Mitteilungen der vorliegenden Reihe werden wir über das pyrolytische Verhalten der Aromaten berichten. Diese vorläufige Mitteilung hat zum Ziel, am Beispiel von Biphenyl die Substanzgruppen und Reaktionsmechanismen, die in Frage kommen können, abzuklären. In weiteren Arbeiten werden wir versuchen, die Kinetik der Pyrolyse von Aromaten zu bestimmen.

Die Pyrolyse von Biphenyl ist von einer Reihe von Autoren untersucht worden^{3) 4)}, die sich aber darauf beschränkten, die Gasentwicklung und die Polymerenbildung *in globo* zu bestimmen. In den meisten Fällen wurde aus experimentellen Gründen Biphenyl soweit zersetzt, dass die gemessenen Werte nicht für Biphenyl, sondern für ein Polyphenylgemisch unbekannter Zusammensetzung gelten. Falls die Zersetzung nicht allzuweit getrieben wurde, war Wasserstoff das Hauptprodukt der Gasentwick-

¹⁾ Teile dieser Arbeit bilden Bestandteil der Dissertation von J.-M. RAYROUX, ETH, Nr. 3128, die gleichzeitig als EIR-Bericht Nr. 22 des Eidg. Instituts für Reaktorforschung erschienen ist.

²⁾ JÜRIG HOIGNÉ & TINO GÄUMANN, *Helv.* 44, 2141 (1961), und frühere Mittg. dieser Reihe.

³⁾ D. R. DE HALAS, AEC-report HW-56, 769 (1958).

⁴⁾ M. D. TILICHEEV, *J. appl. Chemistry USSR* 12, 741 (1939).

lung. Die niedere Aktivierungsenergie, die für die Polymerenbildung bestimmt wurde, zeigt, dass es sich bei der Polymerisierung um zusammengesetzte Reaktionsmechanismen handeln muss. Andererseits legt die hohe thermische Stabilität der Polyphenyle nahe, dass wahrscheinlich Kettenreaktionen nicht die Bedeutung zukommt wie bei der Pyrolyse anderer Kohlenwasserstoffe.

2. Experimentelles. – 21. *Substanzen.* Biphenyl wurde in benzolischer Lösung nach den üblichen Verfahren schwefelfrei gemacht, mehrmals umkristallisiert und sublimiert. Die einzige gas-chromatographisch und massenspektrometrisch festgestellte Verunreinigung war Diphenylmethan, dessen Konzentration an einer repräsentativen Probe 2% betrug. Die Deuterierung erfolgte nach einigen Vorversuchen in teilweiser Abänderung des Verfahrens von KLIT & LANGSETH⁵⁾ mit DCl und AlCl₃. Es wurde festgestellt, dass kleine Konzentrationen von AlCl₃, die in flüssigem Biphenyl noch löslich sind, als Katalysator genügen, so dass im Prinzip die Möglichkeit gegeben war, schweres Biphenyl im Gegenstromverfahren kontinuierlich herzustellen¹⁾. Der Deuteriumgehalt des schweren Biphenyls war besser als 97%. Nach Durchführung der Pyrolysen wurde festgestellt, dass einzelne Proben von schwerem Biphenyl eine unbekannt gelbe Verunreinigung enthielten, die an Silicagel abgetrennt werden konnte. Ausser einer Substanz, die im Gas-Chromatogramm im Quaterphenylgebiet eluiert wurde, konnte kein Einfluss dieser Verunreinigung auf die Resultate festgestellt werden.

Die Terphenyle und *p,p'*-Quaterphenyl, die als Referenzsubstanzen dienten, wurden durch Umkristallisation, Sublimation und flüssig-fest Chromatographie isomerenfrei gemacht. Über die Reinigung von Benzol berichteten wir an anderer Stelle²⁾.

22. *Pyrolyse.* Je ca. 200–500 mg Biphenyl wurden in Pyrexampullen von 10 mm Aussendurchmesser, 50–60 mm Länge und 2 mm Wandstärke mehrmals entgast und unter Vakuum abgeschmolzen. Als Pyrolysekammer verwendeten wir einen Aluminiumblock von 120 mm Durchmesser und 70 mm Höhe, der 18 konzentrisch angeordnete, vertikale Löcher zur Aufnahme der Ampullen, resp. der Thermoelemente aufwies. Der Block war in einem elektrischen Ofen aufgestellt, dessen Temperatur mit einem Bimetallregler konstant gehalten wurde. Die Temperaturschwankungen (vornehmlich langfristige Schwankungen) waren an der Stelle der Ampullen nicht grösser als $\pm 2^\circ$. Es konnte nicht vermieden werden, dass beim Auswechseln der Ampullen mit verschiedener Pyrolysedauer die Temperatur für kurze Zeit abfiel. Die Pyrolysedauern wurden für diesen Temperatursturz, der von 20% der Zeit für die kürzesten Pyrolysen auf weniger als 1% bei den längern sank, korrigiert. Die Dauer der Pyrolysen war so bemessen, dass zwischen 0,5 bis maximal 20% der Biphenyls zersetzt wurde.

23. *Gasanalysen.* Es war uns aus technischen Gründen nicht möglich, die Gasanalysen an den gleichen Proben wie die restlichen Analysen durchzuführen. Erstere wurden an einem TOEPLER-Pumpensystem ausgeführt, wobei die Ampulle *in vacuo* mit einem Metallhammer zerschlagen wurde. Die bei -80° (Trockeneis-Aceton) nicht kondensierten Gase wurden in ein kalibriertes Volumen gepumpt und teilweise massenspektrometrisch kontrolliert⁶⁾. Die Empfindlichkeit für die Gasmessung war schlechter als $0,1 \mu\text{Mol H}_2$.

24. *Gas-chromatographische Analysen.* Es erwies sich als notwendig, die folgenden Substanzen zu bestimmen: Benzol, Biphenyl, Terphenyle und Quaterphenyle. Mit Ausnahme einer oben erwähnten Verunreinigung konnten wir bei geringen Zersetzungen keine andern Substanzen beobachten. Bei Zersetzungen von 5–10% des ursprünglichen Biphenyls konnte das Auftreten von weitem Substanzen beobachtet werden, deren Konzentration immer klein ($< 10^{-8}$ Mol/l) war gegenüber den obenerwähnten Substanzen und ausserdem mindestens quadratisch als Funktion der Pyrolysedauer zunahm. Nach verschiedenen Versuchen ermittelten wir, dass das beste Verfahren für die Bestimmung der obenerwähnten Substanzgruppen in der Lösung des Inhalts der Pyrolyseampullen in der zehnfachen Menge reinsten Toluols oder Tetrahydrofurans und nachfolgender gas-chromatographischer Bestimmung lag. Biphenyl liegt dann in etwa 10-proz. Lösung vor, die restlichen Substanzen sind 10^2 – 10^4 fach verdünnter. Benzol konnte in der üblichen Weise

⁵⁾ A. KLIT & A. LANGSETH, Z. physikal. Chem. A176, 65 (1936).

⁶⁾ Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn und Frau Dr. EBERHARDT (Physikal. Institut der Universität Bern) für die massenspektroskopischen Analysen herzlich danken.

mit einem Katharometer-Detektor bestimmt werden. Für Biphenyl stellte sich die Aufgabe, eine kleine Veränderung in einer grossen Konzentration zu messen; ein Katharometer schien uns wieder die geeignetste Lösung. Die Ter- und Quaterphenyle waren stark verdünnt, benötigten aber gleichzeitig wegen der Isomerentrennung ein Auflösungsvermögen von mindestens 1500 theoretischen Böden. Die Verwendung eines Ionisationsdetektors (Argondetektor) war gegeben. Wie wir an anderer Stelle ausführten²⁾, konnte bei diesem Chromatographen das tiefer siedende Lösungsmittel um den Detektor geleitet werden. Der Herstellung und Behandlung des Kolonnenmaterials (Silikonöl DC 710 auf Cellit) kam die grösste Bedeutung zu, da gleichzeitig grosser Kolonnendurchmesser, hohe Auflösung, hohe Temperatur und hohe Empfindlichkeit miteinander kombiniert werden mussten. Die Herstellung der 1 m langen Chromatographiekolonnen stellte demzufolge den schwierigsten Teil der Untersuchung dar.

Mit Ausnahme der Quaterphenyle standen alle Substanzen in reiner Form als Eichsubstanzen zur Verfügung. In der Quaterphenylreihe besaßen wir nur das *p, p'*-Quaterphenyl als Eichsubstanz. Durch Anwendung bekannter gas-chromatographischer Regeln ordneten wir die sechs Substanzen im Quaterphenylgebiet gemäss Tabelle 1 den entsprechenden Isomeren zu. Erfahrungsgemäss ist das Produkt von Retentionszeit und Signalhöhe beim Argondetektor für gleiche

Tabelle 1. Relative gas-chromatographische Retentionszeiten an Silikonöl DC 710

Substanz	T/Kolonne °C	Isomeres					
		<i>o, o'</i>	<i>o, m'</i>	<i>o, p'</i>	<i>m, m'</i>	<i>m, p'</i>	<i>p, p'</i>
Terphenyl	204°	0,312			0,854		1,000
Terphenyl	261°**)	0,031			0,064		0,074
Quaterphenyl	261°	0,135	0,260	0,323	0,700	0,858	1,000

*) relativ zu *p, p'*-Quaterphenyl.

Mengen Isomerer konstant. Wir wendeten diese Regel in der Quaterphenylreihe an. Da uns die deuterierten Ter- und Quaterphenyle fehlten und uns die relative Empfindlichkeit des Argondetektors für deuterierte Verbindungen nicht bekannt ist, verwendeten wir für diese die gleichen molekularen Empfindlichkeiten wie für die nichtdeuterierten. Die Additivität der bestimmten Geschwindigkeitskonstanten scheint diesen Verfahren recht zu geben; wir möchten aber betonen, dass infolge der Unmöglichkeit, die Empfindlichkeit des Argondetektors für eine Substanz *a priori* abzuschätzen, der Isotopieeffekt für die Ter- und Quaterphenyle mit einem unbekanntem Fehler behaftet ist.

Die Fehler, die in den Resultattabellen angegeben sind, entsprechen jeweils der Streuung um die Regression. Trotz der schwierigen gas-chromatographischen Bedingungen entfällt ein grosser Anteil der Streuung auf uns unbekannte Effekte, die nicht durch die gas-chromatographische Analyse bedingt sind.

3. Resultate. – 31. *Gasförmige Produkte.* Die Gasentwicklung einer Messreihe bei 476°C ist in Fig. 1 dargestellt. Der lineare Teil lässt sich unter der Annahme, dass das Gas aus Wasserstoff bestehe, durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$\begin{aligned} \text{H}_2 [\text{mMol/Mol C}_{12}\text{H}_{10}] &= (0,45 \pm 0,02) t - 2 \pm 2, \\ \text{D}_2 [\text{mMol/Mol C}_{12}\text{D}_{10}] &= (0,21 \pm 0,01) t - 2 \pm 1, \end{aligned} \quad (476^\circ\text{C})$$

wobei *t* in Stunden gemessen wird. Bei Zersetzung von mehr als 35% des Biphenyls nimmt die Gasentwicklung rascher zu, als obigem linearen Zusammenhang entsprechen würde. Wie aus Fig. 2 zu entnehmen ist, entspricht dies einer gleichzeitigen Zunahme des Gehalts an Methan und C₂-Kohlenwasserstoffen, der bei kleinen Zersetzungen einen vernachlässigbaren Anteil an der Gesamtgasmenge ausmacht. Diese Be-

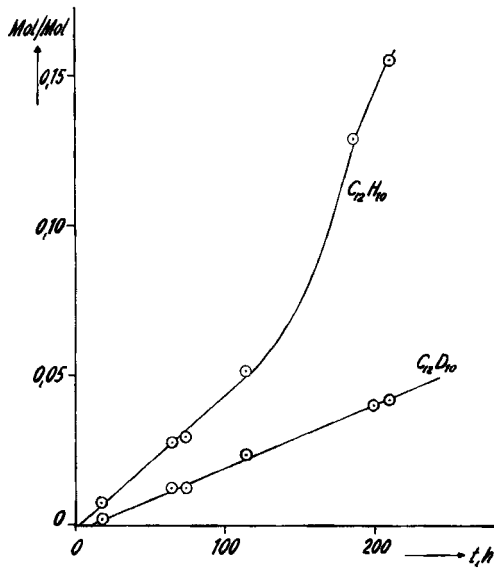


Fig. 1. Bildung von bei -80° nicht kondensierbaren Gasen bei 476°

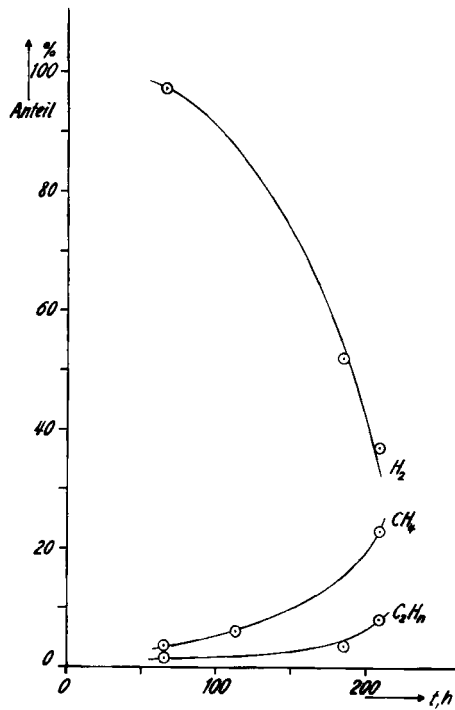


Fig. 2. Chemische Zusammensetzung des gemessenen Gases (Pyrolyse bei 476°)

obachtung wurde auch von andern Autoren bei der *p*-Terphenyl-Pyrolyse gemacht⁷⁾. Die Gasentwicklung zeigt einen deutlichen Isotopieeffekt. Die Regressionsgerade für die Gasentwicklung schneidet die Abszisse bei einer positiven Zeit, wie dies beim Auftreten einer Induktionsperiode zu erwarten wäre. Die Grösse des Messfehlers gestattet aber nicht, mit Sicherheit einen solchen Schluss zu ziehen.

32. *Flüssige Produkte*. Die für Benzol, Biphenyl, die Ter- und Quaterphenyle gemessenen Konzentrationen wurden auf einer Rechenmaschine einer quadratischen Regression der Form

$$y = a + bt + ct^2$$

unterworfen, deren signifikante Koeffizienten in der Tab. 2 zusammengestellt sind⁸⁾. Es ist ersichtlich, dass nur bei 472°C die Zersetzung soweit getrieben wurde, dass signifikante quadratische Terme auftreten.

Tabelle 2. *Geschwindigkeitskonstanten*

Temperatur	438°	458°	472°	
Dimension	mg/g · h	mg/g · h	mg/g · h	mg/g · h ² × 10 ³
C ₆ H ₆	+0,30 ± 0,09	+1,2 ± 0,2	+ 5,4 ± 0,4	- 76 ± 16
C ₁₂ H ₁₀ exp.	-1,7 ± 0,2	-4,2 ± 0,8	-19 ± 4	
ber.	-1,4 ± 0,2		-19,9 ± 0,9	
C ₁₈ H ₁₄	+0,58 ± 0,18	+1,3 ± 0,4	+ 7,5 ± 0,8	-156 ± 34
C ₂₄ H ₁₈	+0,58 ± 0,14		+ 7,0 ± 0,04	-137 ± 2
C ₆ D ₆	+0,19 ± 0,06		+ 3,2 ± 0,5	
C ₁₂ D ₁₀ exp.	-0,7 ± 0,2		-14 ± 4	
ber.	-0,85 ± 0,11		-16 ± 2	
C ₁₈ D ₁₄	+0,32 ± 0,07		+ 6,6 ± 1,7	-130 ± 60
C ₂₄ D ₁₈	+0,34 ± 0,06		+ 6,7 ± 1,4	- 91 ± 50

Die Geschwindigkeitskonstanten sind durchwegs in der Dimension mg/g · h angegeben. Für Biphenyl ist sie identisch mit der üblicherweise verwendeten Dimension mMol/Mol · h, während sie für die restlichen Verbindungen noch mit dem Verhältnis der entsprechenden Molekulargewichte zu Biphenyl dividiert werden muss, um molare Dimensionseinheiten zu ergeben. Die gewählte Dimension hat den Vorteil, dass die Geschwindigkeitskonstanten direkt den Gewichtsanteil angeben, der pro Zeiteinheit aus Biphenyl gebildet wird. Da es sich immer um Multiple eines Benzolrings handelt, ist diese Darstellung zweckmässig und übersichtlich. Für Biphenyl ist anzunehmen, dass der Zersetzungsmechanismus in erster Näherung einem monomolekularen Zerfall entspricht. Die für einen solchen Zerfall berechnete Zerfallskonstante ist dieselbe, wie sie als Koeffizient des linearen Glieds in der obenerwähnten Regression erhalten wird.

33. *Isomerenverteilung*. In Tab. 3 sind die Isomerenverteilungen für die Ter- und Quaterphenyle zusammengestellt. Die Fehler entsprechen den Streuungen der Resultate um den Mittelwert; sie sind naturgemäss kleiner als diejenigen der absoluten Konzentrationsbestimmungen. Einzelne Isomeren ändern ihren Anteil langsam als Funktion der Pyrolysedauer, die Abweichungen sind jedoch zu klein, um sinnvoll diskutiert werden zu können. Unter der Annahme, dass der Ter- und Quaterphenyl-

⁷⁾ R. W. WILKINSON & T. H. BATES, AERE-report M 412 (1959).

⁸⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. E. HEILBRONNER für die Überlassung des Rechenprogramms und Herrn W. DÜRIG (Lochkartensektion der Eidg. Telefonverwaltung) für die Durchführung der Rechnung.

produktion der gleiche allgemeine Reaktionsmechanismus zu Grunde liegt, kann aus der Isomerenverteilung der Terphenyle und der Binomialentwicklung eine Isomerenverteilung für die Quaterphenyle berechnet werden, deren Resultat in Tab. 3 in den Zeilen «ber.» angegeben ist. Die berechneten und die gemessenen Isomerenverteilungen zeigen eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 3. *Isomerenverteilung in der Ter- und Quaterphenylgruppe*

Terphenyle		<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>			
438°	C ₁₈ H ₁₄	9,8 ± 1,4*)	48 ± 2	42 ± 2			
	C ₁₈ D ₁₄	8,8 ± 1,1	50 ± 2	42 ± 2			
458°	C ₁₈ H ₁₄	10,9 ± 1,2	51 ± 2	38 ± 2			
472°	C ₁₈ H ₁₄	11,4 ± 0,4	50 ± 2	38 ± 2			
	C ₁₈ D ₁₄	9,4 ± 0,5	52 ± 2	39 ± 2			
Quaterphenyle		<i>oo'</i>	<i>om'</i>	<i>op'</i>	<i>mm'</i>	<i>mp'</i>	<i>pp'</i>
438°	C ₂₄ H ₁₈ gem.	0,8 ± 0,3	11 ± 2	8 ± 1	29 ± 2	39 ± 2	12 ± 2
	ber.	1,0	10	8	23	40	18
438°	C ₂₄ D ₁₈ gem.	0,8 ± 0,4	11 ± 1	7 ± 1	27 ± 2	40 ± 2	14 ± 2
	ber.	0,8	9	7	25	41	17
472°	C ₂₄ H ₁₈ gem.	0,8 ± 0,2	12 ± 1	7 ± 1	29 ± 2	39 ± 4	12 ± 3
	ber.	1,3	11	8	26	39	15
472°	C ₂₄ D ₁₈ gem.	0,8 ± 0,4	11 ± 2	7 ± 1	29 ± 2	38 ± 4	13 ± 3
	ber.	0,8	10	7	27	40	15
*) Die Zahlen sind in Prozent angegeben. Die Fehler entsprechen einer Sicherheitsschwelle von 95%.							

4. Diskussion. – Die Tatsache, dass bei der Biphenylpyrolyse nur Wasserstoff, Benzol, Terphenyle und Quaterphenyle gebildet werden, hat die folgende Gleichung zur Folge, die aus den stöchiometrischen Verhältnissen abgeleitet werden kann:

$$[H_2] = [C_{24}H_{18}] + \frac{1}{2}([C_{18}H_{14}] - [C_6H_6])$$

[] = Konz. in Mol/l. Damit lässt sich die Geschwindigkeitskonstante für die Wasserstoffproduktion, die in dieser Arbeit nur für eine Temperatur bestimmt wurde, ausrechnen. Sie ist in der Grössenordnung einiger Prozente; bei der Pyrolyse wird relativ wenig molekularer Wasserstoff entwickelt. Werden die Geschwindigkeitskonstanten in der Dimension mg/g · h ausgedrückt, so fällt der leichte Wasserstoff noch weniger ins Gewicht und die folgende Summenformel gilt:

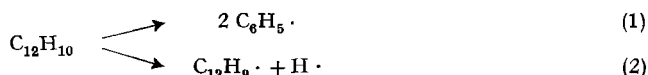
$$k(C_6H_6) + k(C_{12}H_{10}) + k(C_{18}H_{14}) + k(C_{24}H_{18}) = 0$$

Aus den gemessenen Produktkonzentrationen lässt sich der Wert $k_{\text{ber.}}$ für Biphenyl berechnen, der in Tab. 2 mitaufgeführt ist. Bei den angewandten Analysemethoden kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, dass evtl. noch höhermolekulare

Produkte, die im Gas-Chromatogramm lange nach den Quaterphenylen eluiert würden, gebildet werden. Die innerhalb der Fehlergrenzen gute Übereinstimmung zwischen $k_{\text{ber.}}$ und $k_{\text{exp.}}$ für Biphenyl beweist aber, dass solche Produkte nicht in gewichtsmässig wesentlichen Mengen gebildet werden können.

Die Geschwindigkeitskonstante für die Biphenylzersetzung wurde von TILICHEEV für eine Temperatur von 500°C zu 58 mg/g · h bestimmt⁴⁾. Wird dieser Wert mitverwendet, so bestimmt sich unter Annahme eines unimolekularen Zerfalls die Aktivierungsenergie zu 66 ± 8 kcal/Mol und der dekadische Logarithmus des Frequenzfaktors zu $14 \pm 2/s$. Der Wert sowohl der C–H- wie auch der C–C-Bindung zwischen den Ringen lässt sich zu 103–104 kcal/Mol abschätzen⁹⁾. Die niedrige Aktivierungsenergie für Biphenyl zeigt, dass analog den Paraffinen auch für Aromaten mit einem System von Folge- oder Kettenreaktionen gerechnet werden muss, wie dies beispielsweise für die Paraffine von RICE & HERZFELD¹⁰⁾ postuliert worden ist. Ein RICE-HERZFELD-Mechanismus ist hier aber nicht anwendbar.

Die beiden folgenden Reaktionen kommen als Primärreaktionen in Betracht:

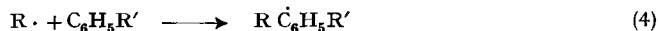


(2)

Die Bindungsenergien lassen sich zu wenig genau abschätzen, als dass der einen oder andern Reaktion der Vorzug gegeben werden könnte. Die Isomerenverteilung der Ter- und Quaterphenyle würde eine einfache Radikal-Radikalrekombination



vermuten lassen; damit sind aber weder die geringe Wasserstoffproduktion noch die kleine Aktivierungsenergie in Übereinstimmung zu bringen. Wenn auch die Aktivierungsenergie für die Rekombination der Radikale einige kcal/Mol nicht übersteigen dürfte, so ist infolge der viel grösseren Konzentration des Ausgangsproduktes die für die Wasserstoffatome bekannte Anlagerung von Radikalen an Aromaten



bevorzugt. Bei tiefen Temperaturen hat das entstehende Radikal vom Cyclohexadienyl-Typus die Möglichkeit, entweder sich mit seinesgleichen zu teilweise hydrierten Verbindungen zu rekombinieren oder über eine bimolekulare Reaktion mit einem Wasserstoffakzeptor ein Ter- oder Quaterphenyl zu bilden.

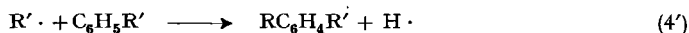
Werden Phenylradikale radiolytisch oder thermisch über eine Peroxidzersetzung erzeugt, so finden sich entsprechend stets neben dem Dimeren, das scheinbar durch Radikal-Radikalrekombination entsteht, die ungesättigte Gruppe der substituierten Cyclohexadiene. Im vorliegenden Pyrolysat treten diese Verbindungen nicht auf. Ein Grund dafür könnte sein, dass sie der gaschromatographischen Analyse entgingen, weil sie sich thermisch in der Kolonne zersetzen. Diese Möglichkeit kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, jedoch wurde festgestellt, dass sich beispielsweise Phenylcyclohexadiene bei den Kolonnentemperaturen, wie sie für die Bestimmung der Terphenyle Verwendung fanden, noch ohne merkliche Zersetzung chromatographieren lassen. Es konnten weder im Ter- noch im Quaterphenylgebiet des Gas-Chromatogramms Linienveränderungen beobachtet werden, die auf eine thermische Zersetzung innerhalb der Kolonne hinweisen würden. Des weitern werden bei der Radiolyse des Biphenyls im Quaterphenylgebiet des Gas-

⁹⁾ M. SZWARC, Chem. Rev. 47, 75 (1950).

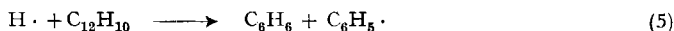
¹⁰⁾ E. W. R. STEACIE, Atomic and Free Radicals, 2nd ed., 1954, S. 136ff.

Chromatogramms Verbindungen erhalten, die wir als die Biphenylphenylcyclohexadiene annehmen. Bei den Pyrolysegemischen fehlen diese Verbindungen vollständig. Es wäre möglich, dass sich bei den Temperaturen der Pyrolyse diese hydrierten Verbindungen disproportionieren. Es konnten aber weder die entsprechenden Cyclohexenverbindungen noch ihre Bruchstücke gefunden werden.

Beim substituierten Cyclohexadienyl der Reaktion (4) ist eine C-H-Bindung stets in β -Stellung zu einem aromatischen Ring und den Doppelbindungen des Cyclohexadienylrings. Wie der Vergleich mit der C-H-Bindung der Methylgruppe des Toluols (77,5 kcal/Mol) und des Propens (77 kcal/Mol)⁹⁾ zeigt, ist diese Bindung sehr schwach. Die Reaktion kann sich daher leicht als Umradikalisierung abspielen:¹¹⁾



Wasserstoffatome werden durch Aromaten sehr leicht eingefangen, wobei in der Folge neben der Identitätsreaktion die Benzolbildung



auftreten kann. Mit Hilfe der Reaktionen (1), (2), (3), (4') und (5) lässt sich ein System konstruieren, das der Aktivierungsenergie wie auch dem Isotopieeffekt gerecht werden kann. Dazu müssen aber Geschwindigkeitskonstanten abgeschätzt werden, deren Grössenordnung uns nicht bekannt ist.

Die Bildung von Ter- und Quaterphenylen geht gemäss obigem Schema in zwei Stufen vor sich, wobei in einer ersten Stufe das Phenyl-, resp. Biphenyl angelagert wird, während in einer zweiten Stufe eine Abstraktion von Wasserstoff, entweder unimolekular oder über einen Zwischenträger, erfolgt. Die Bildung der Biphenylradikale müsste daher eine ähnliche Isomerenverteilung haben wie ihre Anlagerungsreaktion an Biphenyl, um der experimentellen Isomerenverteilung zu entsprechen. Die Zersetzung von Benzoylperoxid in Biphenyl bei 80°C liefert eine Isomerenverteilung der Terphenyle (49% *o*-, 23% *m*-, 28% *p*-Terphenyl)¹²⁾, die von der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Verteilung grundsätzlich verschieden ist, indem viel weniger *ortho*-Substitution gemessen wird. Der Temperaturgang der Isomerenverteilung von 438°C bis 472°C ist klein, geht aber in der Richtung einer verminderten *ortho*-Substitution bei tieferer Temperatur, wie dies auf Grund sterischer Hinderung auch zu erwarten wäre.

Da bei der Peroxidzersetzung u. W. nie die teilweise hydrierten Quaternere bestimmt wurden, wie sie bei der Rekombination zweier substituierter Cyclohexadienyle entstehen müssen, braucht die Isomerenverteilung nicht unbedingt einen Widerspruch darzustellen. Es darf angenommen werden, dass für *o*-Diphenylcyclohexyl die Wasserstoffabstraktion auch bei tiefer Temperatur viel wahrscheinlicher ist als die Rekombination, im Gegensatz zu den entsprechenden *m*- und *p*-Verbindungen. Der Temperaturbereich, innerhalb dessen die Peroxide zersetzt werden können, ist aber zu klein, als dass von dieser Seite eine Aufklärung zu erwarten wäre. Wir glauben aber, dass eine Kombination von Radiolyse und Pyrolyse, wie sie im Rahmen dieser Arbeit geplant ist, einen Beitrag zu leisten vermag zur Kenntnis aromatischer Radikalreaktionen bei höherer Temperatur.

¹¹⁾ Vergleiche auch: W. S. M. GRIEVE & D. H. HEY, J. chem. Soc. 1934, 1801; D. H. HEY & W. A. WATERS, Chem. Rev. 21, 169 (1937); J. W. HAWORTH & D. H. HEY, J. chem. Soc. 1940, 364.

¹²⁾ J. I. G. CADOGAN, D. H. HEY & G. M. WILLIAMS, J. chem. Soc. 1954, 794.

Den Herren Prof. Dr. H. GÜNTHARD und PD Dr. P. BAERTSCHI danken wir für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit. Sie wurde von der SCHWEIZERISCHEN KOMMISSION FÜR ATOMWISSENSCHAFT (Projekt A 151) unterstützt, was wir auch hier bestens verdanken möchten.

SUMMARY

The products of the pyrolysis of light and heavy biphenyl are molecular hydrogen (or deuterium respectively), benzene, terphenyl and quaterphenyl. Several kinetic ways are discussed to explain the activation energy of 66 ± 8 kcal/mole for the decomposition of biphenyl, its isotope effect and the isomeric distribution of the terphenyls (10% *o*, 48% *m*, 42% *p*) and quaterphenyls (1% *oo'*, 11% *om'*, 8% *op'*, 29% *mm'*, 39% *mp'*, 9,12% *pp'*) produced. There are not enough data to allow a clearcut decision of their way of formation.

Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich
und
Eidg. Institut für Reaktorforschung,
Würenlingen

183. Fluoreszierende Stoffe aus Roten Waldameisen der Gattung *Formica* (Ins. Hym.)

1. Mitteilung

Isolierung von Riboflavin, 2-Amino-6-hydroxy-pteridin,
Isoxanthopterin, Bioppterin und einer neuen, als «Formicappterin»
bezeichneten Substanz

von G. H. Schmidt¹⁾ und M. Viscontini²⁾

(5. VI. 62)

Mit papierchromatographischen Methoden konnten bei *Formica* bisher 35 in ihren Rf-Werten verschiedene fluoreszierende Stoffe festgestellt werden^{3) 4)}. Jedoch sind nicht alle aufgefundenen Substanzen in allen Waldameisennestern vorhanden. Es konnten deutliche Unterschiede zwischen verschiedenen Kolonieverbänden⁵⁾ und einzelnen Arten aufgezeigt werden^{4) 6)}.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen von HADORN^{7) 8)} an *Drosophila* und KÜHN⁹⁾ an *Ephestia* sowie AUTRUM & LANGER¹⁰⁾ an *Calliphora* fanden sich in den Köpfen der

¹⁾ Institut für Angewandte Zoologie der Universität Würzburg.

²⁾ Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich.

³⁾ G. SCHMIDT, Zool. Anz. 161, 304 (1958).

⁴⁾ K. GÖSSWALD & G. SCHMIDT, Waldhygiene 3, 37 (1959).

⁵⁾ K. GÖSSWALD, Die Rote Waldameise im Dienste der Waldhygiene. Meta Kinau-Verlag, Lüneburg 1951.

⁶⁾ K. GÖSSWALD & G. SCHMIDT, Umschau 59, 265 (1959); Entomophaga 5, 13 (1960).

⁷⁾ E. HADORN & H. K. MITCHELL, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 37, 650 (1951).

⁸⁾ E. HADORN, Arch. Julius-Klaus-Stiftung 26, 470 (1951).

⁹⁾ E. HADORN & A. KÜHN, Z. Naturforsch. 8b, 582 (1953).

¹⁰⁾ H.-J. AUTRUM & H. LANGER, Biol. Ztrbl. 77, 196 (1958).