

36. Strahlungsschemie der Kohlenwasserstoffe

5. Mitteilung¹⁾

Temperatureffekte in Toluol

von **Jürg Hoigné** und **Tino Gäumann**

(7. XII. 62)

1. Einleitung. – In der 4. Mitteilung dieser Reihe¹⁾ (im folgenden mit IV benannt) bestimmten wir die Struktur und die Isomerenverteilung der dimeren Produkte und stellten auf Grund der an Toluol erhaltenen Resultate die Arbeitshypothese auf, dass die Gruppe der Bitolye und das Bibenzyl über Radikalreaktionen gebildet werden. Das Auftreten der drei isomeren Benzyltoluole kann u. E. jedoch nur durch Spurreaktionen erklärt werden²⁾. Da bezüglich radiolytischer Reaktionen in aromatischen Flüssigkeiten noch grosse Unsicherheiten bestehen³⁾, haben wir Toluol als Modellsubstanz weiter untersucht. Dabei haben wir uns im wesentlichen wieder auf die Dimeren beschränkt. Ein Versuch, höhere Polymere zu identifizieren, ist wegen der sehr grossen Zahl möglicher Isomeren wenig aussichtsreich.

Ein besserer Überblick über das Reaktionsschema kann durch das Verändern folgender Variablen erhalten werden:

- a. Temperatur des Reaktionssystems,
- b. lokale Strahlungsintensität (LET-Effekt),
- c. Zusatz spezifischer Reagenzien («scavenger»),
- d. Änderung der Konzentration der Reaktionspartner.

Im Rahmen dieser Mitteilung werden wir über den Einfluss der Temperatur auf die Radiolyse berichten. Die Untersuchung des LET-Effekts (Linear Energy Transfer) und des Einflusses ähnlicher Reaktionspartner ist im Gang.

Die bei der Radiolyse entstehenden primären *species* haben zumeist verschiedene Reaktionsmöglichkeiten mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie. Eine Veränderung der Temperatur des Reaktionssystems beeinflusst demzufolge die einzelnen Reaktionswege und damit den *G*-Wert der stabilen Endprodukte verschieden. Dabei wird aber *implicite* die Voraussetzung gemacht, dass die Bildung der primären *species* keine Funktion der Temperatur sei. Falls sich die Flüssigkeitsstruktur im untersuchten Temperaturintervall nicht drastisch ändert, entspricht diese Voraussetzung den heutigen Kenntnissen des Primäraktes. Wir glauben daher, dass die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Radiolyse flüssigen Toluols die Unterscheidung verschiedener Reaktionsfolgen erlaubt. Beim Übergang zur festen Phase kann das Auftreten kooperativer Phänomene auch den Primärakt beeinflussen, so dass unsere Messungen an festem Toluol nur als Übersichtsmessungen zu werten sind.

¹⁾ 4. Mitteilung: Helv. 44, 2141 (1961).

²⁾ 3. Mitteilung: J. physic. Chemistry 65, 2111 (1961).

³⁾ J. G. BURR, Nuclear Sci. Engineering 11, 218 (1961).

2. Experimentelles

21. *Verwendete Substanzen.* – *Toluol*: PHILLIPS Research Grade und Toluol, nach IV gereinigt, ergaben identische Resultate. Wir stellten fest, dass in neuerer Zeit Toluol im Handel ist, das ein Dimethylhexan enthält. Dieses kann nur mit Schwierigkeiten aus Toluol abgetrennt werden, verfälscht aber teilweise die Resultate (z. B. Xylolbestimmung). – *Cyclohexan*: PHILLIPS Research Grade. – *Methanol*: Handelsprodukt *puriss.*

22. *Bestrahlungen.* Toluol wurde wie in IV zuerst über Molekelsieb LINDE A5 getrocknet, hierauf in 10-ml-Pyrex-Ampullen abgefüllt und in einer Kobaltquelle (Gammacell, Strahlungsleistung 1 Mrad/h) bestrahlt. Für Bestrahlungstemperaturen zwischen -20° und 80° verwendeten wir einen Einsatz aus V4A-Stahl, der mit einem Glykol-Wassergemisch aus einem Umwälzthermostaten auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Das Gemisch wurde nach 1500 h Betriebszeit, entsprechend einer akkumulierten Dosis von 40 Mrad, ausgewechselt. Die Konstanz der Temperatur war besser als $0,5^{\circ}$. Zur Erreichung höherer Temperaturen diente ein elektrischer Ofen mit keramischem Isoliermaterial. Trockeneis, resp. flüssiger Stickstoff in einem Polystrol-DEWAR-Gefäß ergaben eine Temperatur von -78° , resp. -196° . Koaxiale Thermolemente (MgO als Isoliermaterial) an den Ampullen wurden zur Messung der Temperatur im Strahlungsfeld verwendet. Für flüssiges Toluol erstreckte sich der Dosisbereich von 1–100 Mrad. Die Bestrahlungen in fl. Stickstoff wurden nur bis zu 24 Mrad ausgedehnt.

23. *Bestimmung der Reaktionsprodukte.* – 231. *Dimere Verbindungen.* Die gas-chromatographische Analyse der Produkte mit 13 und 14 Kohlenstoffatomen ist in IV beschrieben⁴). Sämtliche Messungen wurden an zwei Kolonnen durchgeführt, von denen die eine Silikonöl DC 710, die andere Emulphor-O als flüssige Phase enthält. Die Auflösung betrug 5000, resp. 6000 theor. Böden, die Kolonnentemperatur 155° . Die gegenüber den Versuchen in IV tiefere Kolonnentemperatur hatte eine verbesserte Auflösung der verschiedenen Verbindungen zur Folge; dabei wurde aber die Analysedauer pro Spektrum auf 4 h erhöht, was die Reproduzierbarkeit der Resultate etwas verschlechterte. Die Proben wurden auf zwei Arten gemessen: a) direkt nach der Bestrahlung, b) nachfolgend einer Oxydation mit Jod.

232. *Massenspektren.* Die Dimeren können in keinem Fall gas-chromatographisch sauber aufgetrennt werden. Wenn auch über die Zuordnung der einzelnen Substanzen keine Unsicherheit besteht, so kann doch kaum festgestellt werden, inwiefern Überlagerungen anderer Substanzen die gemessene Konzentration verfälschen. Zur Kontrolle wurden sämtliche Pike auf zwei Arten massenspektrometrisch nachkontrolliert: Zum ersten verwendeten wir die Serieschaltung eines Gas-Chromatographen mit einem Flugzeit-Massenspektrometer⁵). Bei dieser Kombination stellten wir über das ganze Spektrum zwei m/e -Werte fest ein und verglichen ihre Verhältnisse. Diese Aufnahmetechnik hat den Vorteil, dass das Maximum einer bestimmten Masse im Gas-Chromatogramm eindeutig lokalisiert wird. Sie hat den Nachteil, dass pro Spektrum nur eine Massenzahl gegenüber einer Referenzmasse gemessen werden kann. Zum zweiten wurden die Substanzen am Ende der Gas-Chromatographiekolonne einzeln aufgefangen und auf einem magnetisch fokussierenden Massenspektrometer das gesamte Massenspektrum dieser Substanz geprüft. Dabei konnte die Anwesenheit allfälliger Verunreinigungen mit bedeutend grösserer Empfindlichkeit festgestellt werden, ihre Lage im Gas-Chromatogramm ist jedoch nicht exakt bestimmt. Die Resultate zeigen, dass kein Pik im Gas-Chromatogramm nur einer einzelnen Substanz zugeordnet werden kann. Soweit dies massenspektrometrisch feststellbar ist, befinden sich unter den von uns identifizierten Substanzen stets weniger als 10% anderer Produkte.

233. *Xylol und Äthylbenzol.* Die Messung kleinster Xylolkonzentrationen in Toluol (unter $0,1\%_{100}$) ist sehr schwierig, denn der Ausläufer der Toluol-Piks reicht bis ins Retentionsgebiet der Xylole. Wird als Detektor ein Massenspektrometer angeschlossen, so kann durch geeignete Wahl des fest eingestellten m/e -wertes ($m/e = 106$) des Toluoluntergrund eliminiert werden. Für diese Messungen verwendeten wir eine Gas-Chromatographiekolonne mit 5% 7,8-Benzochinolin als flüssiger Phase. Wegen der geringen Empfindlichkeit führten wir diese Messungen an Proben höherer Dosen (50–200 Mrad) aus.

⁴) In IV, Tab. 1 wurde die rel. Retentionszeit an Emulphor-O für Bitolyl irrtümlicherweise mit 0,86 statt richtig 0,68 angegeben. Vgl. J. HOIGNÉ, H. WIDMER & T. GÄUMANN, Journ. Chromatography, im Druck.

⁵) HANS WIDMER & TINO GÄUMANN, Helv. 45, 2176 (1962).

3. Resultate

31. *Bitolyl*. In Fig. 1a ist die Summe der G -Werte⁶⁾ der isomeren Bitolyle dargestellt. Die Zunahme des logarithmischen G -Wertes als Funktion der Temperatur ist innerhalb der Fehlergrenzen linear. Der Wert für festes Toluol befindet sich

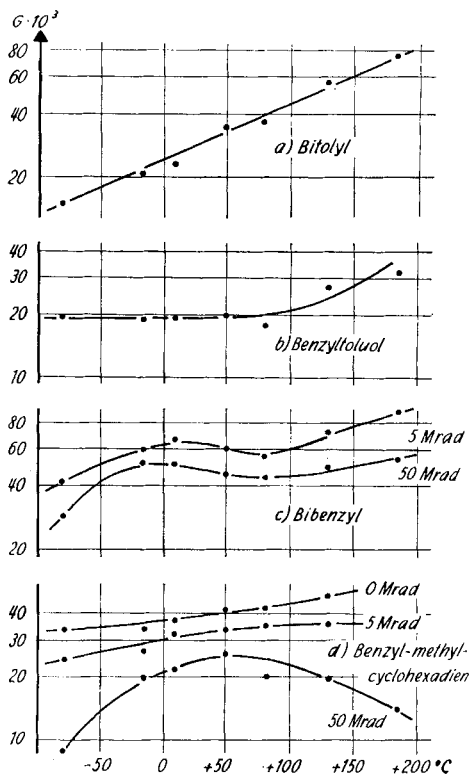


Fig. 1. Die Dimerenbildung als Funktion der Temperatur

ebenfalls auf dieser Geraden. Tab. 1, I gibt die Isomerenverhältnisse, wie sie aus den Chromatogrammen berechnet werden konnten. Da in keinem Chromatogramm alle sechs Isomeren gleichzeitig getrennt werden konnten, wurden jeweils das Verhältnis zweier Isomeren aus dem gleichen Chromatogramm als Funktion der Temperatur und der Dosis gegeneinander verglichen. In der dritten Kolonne der erwähnten Tabelle wird angegeben, ob das bestrahlte Toluol vor der gas-chromatographischen Messung mit Jod behandelt wurde oder nicht und welche flüssige Phase Verwendung fand. Paare, deren Verhältnis eine Dosisabhängigkeit aufzeigte, wurden nicht verwendet. Da die Bitolyle im untersuchten Bereich keine Dosisabhängigkeit zeigen, wurde angenommen, dass in diesem Fall einem Bitolyl eine andere, dosisabhängige Substanz überlagert ist. In der vierten, resp. fünften Kolonne ist die

⁶⁾ Der G -Wert wurde aus den Messungen mit DC 710 als flüssiger Phase sowie den jodierten Lösungen an Emulphor-O berechnet. Die Messungen der unbehandelten Lösungen an Emulphor-O ergaben ca. 30% tiefere Werte. Die Ursache dieser Diskrepanz konnte nicht eruiert werden.

Varianz des Verhältnisses und ihr Freiheitsgrad innerhalb, resp. zwischen den Temperaturen angegeben. Die Varianzen innerhalb einer Temperatur und zwischen den einzelnen Temperaturen sind identisch, m. a. W. die Isomerenverhältnisse innerhalb der Gruppe der Bitolye sind unabhängig von der Temperatur, obwohl sich der G -Wert der Bitolye im untersuchten Temperaturbereich um einen Faktor fünf ändert⁷⁾.

In der Gruppe der m, m', m, p' - und p, p' -Bitolye wurden massenspektrometrisch wenige Promille von Trimethylbiphenyl bestimmt. Aus der Lage im Gas-Chromatogramm kann geschlossen werden, dass sich eine der drei Methylgruppen in o -Stellung befinden muss.

32. *Phenyltoluol*. Von den drei isomeren Phenyltoluolen konnte nur die m -Verbindung bestimmt werden. Der so gemessene G -Wert von $0,8 \cdot 10^{-3}$ stellt einen oberen Grenzwert dar. Er ist ebenfalls dosisunabhängig und verläuft bis zu 80° der m, m' -Bitolylbildung parallel. Die Streuung der Mittelwerte innerhalb der einzelnen Temperaturgruppen, unter Zusammenfassung der an unbehandelten und jodierten Proben gemessenen Werte, ist $\pm 10\%$.

33. *Benzyltoluol*. Die Bildung der Benzyltoluole ist dosisunabhängig. In Fig. 1b sind die Mittelwerte verschiedener Dosen gegen die Temperatur aufgetragen. Es ergibt sich, dass der G -Wert zwischen -80° und $+80^\circ$ unabhängig von der Temperatur ist. In der Tabelle 1 II sind die G -Werte der Isomeren und ihre Varianzen.

Tabelle 1. Zusammenfassung von Werten, die weder Dosis- noch Temperaturabhängigkeit aufweisen

	Mittelwert ^{b)}	Art der Messung		s_1^2 e)	s_2^2 f)
		c)	d)		
I. Isomerenverhältnis ^{a)}					
$o, o' o, m'$	$0,29 \pm 0,03$	E	j	0,0016 (27)	0,0033 (6)
$o, o' o, m'$	$0,25 \pm 0,01$	D	j	0,0007 (22)	0,0033 (7)
$o, m' o, p'$	$1,76 \pm 0,04$	E	j, r	0,023 (58)	0,037 (7)
$o, o' m, m'$	$0,44 \pm 0,03$	D	j, r	0,0041 (18)	0,011 (6)
$m, p' m, m'$	$1,17 \pm 0,03$	E	j, r	0,010 (48)	0,024 (6)
$p, p' m, m'$	$0,37 \pm 0,07$	E	j, r	0,0023 (49)	0,011 (7)
$o, p' m, m'$	(1)	E	j, r	0,010 (51)	0,18 (6)
II. Bildung von Benzyltoluol in $G \cdot 10^3$					
<i>ortho</i> mit <i>meta</i> ^{g)}	$14,1 \pm 0,5$	D	j, r	0,12 (15)	0,28 (4)
<i>para</i> ^{g)}	$4,7 \pm 0,2$	E	j, r	0,27 (21)	0,33 (4)

a) Isomerenverhältnisse der G -Werte aus Messungen innerhalb eines Chromatogramms.

b) Fehler des Mittelwertes mit Sicherheitsschwelle 0,05.

c) E: Kolonnenmaterial Emulphor O als fl. Phase; D: Siliconöl DC 710.

d) j: Messung an jodiertem Produkt; r: an unbehandeltem Produkt.

e) Varianz und () Freiheitsgrad der Messungen innerhalb der Temperaturgruppen, Werte verschiedener Dosen.

f) Dasselbe zwischen den Temperaturgruppen.

g) Werte von -80 bis $+80^\circ$.

7) Der G -Wert der Bitolye, die eine Methylgruppe in o -Stellung haben, steigt mit der Temperatur etwas langsamer an als derjenige, der Bitolye die keine o -Methylgruppe besitzen. Die Differenz liegt nur für das Paar $o, p' - m, m'$ ausserhalb der Fehlergrenze.

wie sie aus Messungen an Proben resultieren, die im oben erwähnten Temperaturbereich mit Dosen von 3 bis 100 Mrad bestrahlt worden waren, zusammengefasst. Die Werte in festem Toluol stimmen damit überein. Oberhalb 80° beginnt auch der *G*-Wert der Benzyltoluole zu steigen.

Die Isomerenverteilung konnte gegenüber den früher in IV angegebenen Werten genauer bestimmt werden, indem die gas-chromatographische Auftrennung an Emulphor-O bei ungewöhnlich tiefer Kolonnentemperatur durchgeführt wurde⁸⁾. Das Isomerenverhältnis, an Proben von 48° und 80° Bestrahlungstemperatur bestimmt, war 38% *o*-, 38% *m*- und 24% *p*-Verbindung. Die Genauigkeit schätzen wir zu 10% des Messwerts. Damit stimmt ein Vergleich der an DC-710 als flüssiger Phase gemessenen *o*- und *m*- und der analog an Emulphor-O bestimmten *p*-Isomeren überein.

Die Dosisunabhängigkeit zeigt, dass bei tiefen Temperaturen die sekundäre radiolytische Zersetzung des Benzyl-methyl-cyclohexadiens keine nennenswerten Mengen von Benzyltoluolen liefert. Die starke Streuung der Messwerte bei höherer Temperatur lässt oberhalb 80° keinen solchen Schluss zu.

34. *Bibenzyl*. Die Bildung des Bibenzyls ist sowohl eine Funktion der Temperatur als auch der Dosis, wie dies in Fig. 1c dargestellt ist. Der Wert für festes Toluol liegt 50% tiefer als derjenige für Bestrahlung bei -78°. Der *G*-Wert als Funktion der Temperatur durchläuft ein Maximum und ein Minimum und kann durch keine einfache Funktion dargestellt werden⁹⁾.

35. *Benzyl-methyl-cyclohexadien*. Die in IV mit X₂, X₃ und X₄ bezeichneten Substanzen wurden näher studiert. Dazu wurden sie aus mit 20-30 Mrad bestrahlten Lösungen gas-chromatographisch abgetrennt (DC 710, 160°, 3600 th. Böden, Aufangzeit entspr. der halben Pikbreite) und entweder sofort im Massenspektrometer untersucht oder in Benzol bis zu Weiterverwendung gelöst. Eine Überprüfung der isolierten Substanz an analytischen Kolonnen mit DC 710 oder Emulphor-O als flüssiger Phase zeigte einen einheitlichen Pik mit der erwarteten Retentionszeit. Zusätzlich wurde jeweils ca. 10% einer Substanz mit einer grösseren Retentionszeit eluiert. Werden die Substanzen in benzolischer Lösung iodiert, so tritt nur noch dieser letzte Pik in schlecht reproduzierbarer Ausbeute auf. Die wichtigsten *m/e*-Werte des Massenspektrums des grössten Piks in dieser Gruppe (X₂), seiner hydrierten Verbindung und des *o,m'*-Bitolyls als der wahrscheinlichsten Verunreinigung sind in Tab. 2 zusammengestellt. Das Spektrum der unhydrierten Substanz mit dem Molekulargewicht 184 zeigt, dass zwei Ringe vorliegen, davon einer in Benzylverknüpfung (*m/e* = 91) und der andere als Dien (*m/e* = 93). Das starke Auftreten der Masse 92 ist ein Hinweis darauf, dass es sich um ein Benzyl-methyl-cyclohexadien-(2,4) oder -(2,5) mit unbekannter Stellung der Methylgruppe am Cyclohexadienring handelt. Dies zeigt sich auch im hydrierten Spektrum, wo das Auftreten von 188 als Molekular-Ion und 97 als «base-peak» als weiterer Beweis für die Strukturzu-

⁸⁾ Kolonnentemperatur 100°, Eluierungszeit für Benzyltoluol 24 h, theor. Bodenzahl 6000. Diese Bedingungen ergaben auch eine Abtrennung des *o*- und des *m*-Benzyltoluols vom Bibenzyl. Die zwei Isomeren erscheinen zu einem Doppelpik aufgetrennt vor dem *p*-Isomeren. Die Verhältnisse wurden mit Hilfe von Eichlösungen bestimmt.

⁹⁾ Wir konnten gas-chromatographisch kleine Mengen von Stilben nicht von Bibenzyl abtrennen. Die massenspektrometrische Kontrolle ergibt aber, dass in radiolytisch erzeugtem Bibenzyl die Stilbenkonzentration kleiner ist als in käuflichem, umkristallisiertem Bibenzyl.

Tabelle 2. *Massenspektren*

X_2 m/e	%	X_2 hydr. m/e	%	<i>o, m'</i> -Bitolyl m/e	%
M186	2,5	M190	1,2	M182	86
M184	6,2	M188	29	167	100
M182*	10	M182	12	166	23
169	6,8	173	1,0	165	35
167	16	168	3,2	152	14
165	9,0	167	18	104	19
155	2,3	165	8,0	91	91
154	3,4	152	3,8	77	10
153	3,4	131	6,3		
152	5,0	129	4,0		
143	2,4	128	4,0		
141	4,3	118	6,8		
129	3,5	117	7,0		
128	4,5	115	7,8		
115	5,4	105	9,6		
93	80	104	7,5		
92	100	97	100		
91	100	96	37		
77	41	92	45		
		91	45		
		81	23		

M: Molekular-Ion.

*: $m/e = 182$, entsteht nicht thermisch in der Ionenquelle aus $m/e = 184$.

ordnung gewertet werden können. Das Auftreten von Molekular-Ionen mit $m/e = 186$ im Spektrum der unhydrierten und $m/e = 190$ der hydrierten Substanz lässt nur die Deutung monocyclischer Aromaten als Nebenprodukte zu, wie sie bei Ringöffnungsreaktionen entstehen. Eine Überprüfung des Gas-Chromatogramms mit dem Flugzeit-Massenspektrometer zeigt, dass diese Substanzen kurz vor und nach dem X_2 -Pik eluiert werden. Sie konnten nicht isoliert werden. Die Substanz X_3 dürfte dieser Gruppe angehören, während es sich bei X_4 um ein Isomeres zu X_2 handelt.

Um die Methyl-cyclohexadienyl-Radikalbildung zu begünstigen, wurde Toluol in Methanol oder Cyclohexan als Wasserstofflieferanten¹⁰⁾ bestrahlt; dadurch wurde die Bildung der X_2 -Substanz gegenüber den andern dimeren Produkten sehr begünstigt. Diese Feststellung ist ein unabhängiger Beweis dafür, dass die Substanzen X_2 und X_4 der Substanzgruppe der Benzyl-methyl-cyclohexadiene zugeschrieben werden müssen. Da für diese Substanzen keine Referenzsubstanzen zur Verfügung standen, wurde die gleiche Empfindlichkeit wie für Benzyltoluole angenommen. Der Vergleich mit Katharometern als Detektor und mit dem analogen Paar Biphenyl-Phenylcyclohexadien bestätigte die Gültigkeit dieser Annahme¹¹⁾.

¹⁰⁾ T. J. HARDWICK, J. phys. Chemistry 66, 117 (1962).

¹¹⁾ Um die durch Wasserstoffatome und Benzyl induzierten Reaktionen zu isolieren, bestrahlten wir Toluol mit UV.-Licht (2 kW Xenon Hochdrucklampe; Quarzröhren in Wasser thermostatiert). Im Reaktionsprodukt wurde jedoch neben Bibenzyl nur ca. 10% Substanz, die gaschromatographisch im Benzyltoluolgebiet eluiert wird, gefunden. Wahrscheinlich hat sich die erwartete Benzyl-dienverbindung im UV.-Licht zersetzt. Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Hs. LEHMANN für die Bestrahlung danken.

36. *Xylol und Äthylbenzol.* Die *G*-Werte der isomeren Xylole und von Äthylbenzol sind bei -5° und 65° in Fig. 2 dargestellt. Unter Berücksichtigung der Streuungen der Eich- sowie der Messwerte beträgt $G(o\text{-Xylol}) 0,0011 \pm 0,0001$, $G(m\text{-Xylol}) 0,0011 \pm 0,0003$, $G(p\text{-Xylol}) 0,0009 \pm 0,0003$ und $G(\text{Äthylbenzol}) 0,0011 \pm 0,0003$. Innerhalb der Messgenauigkeit kann keine Temperaturabhängigkeit beobachtet werden.

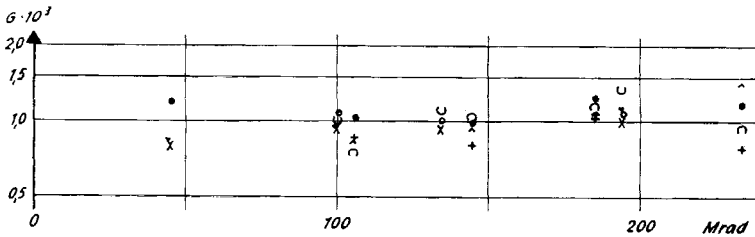
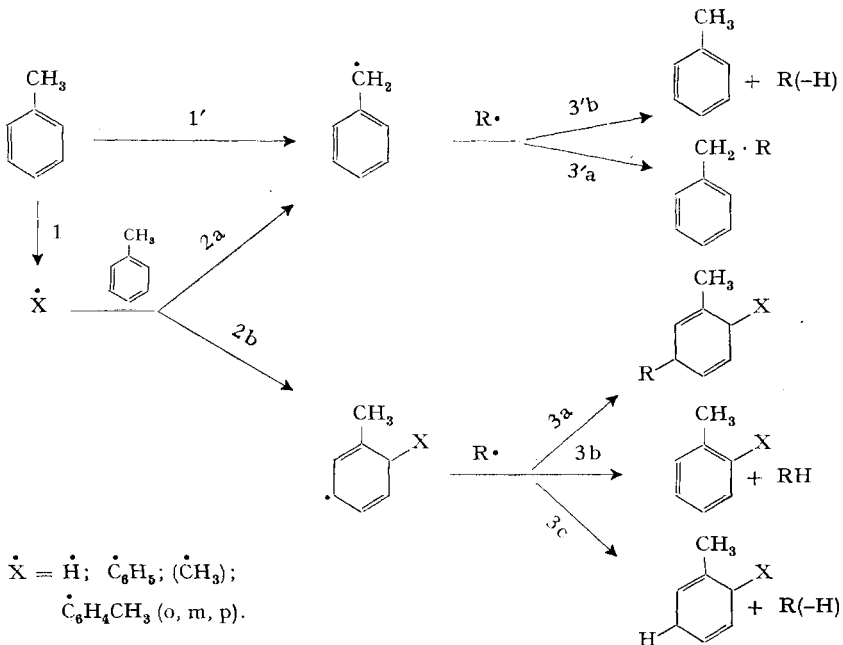


Fig. 2. Die Bildung der Xylole und des Äthylbenzols bei -5 und $+65^\circ$
G-Werte von \bullet , \circ *o*-Xylol; \wedge , \vee *m*-Xylol; $+$, \times *p*-Xylol und \cup , \cup Äthylbenzol bei -5 , resp. $+65^\circ$

4. **Diskussion.** – Falls es sich bei der Radiolyse des Toluols um thermische Radikalreaktionen in Lösung handelt, so unterliegen sie dem folgenden kinetischen Schema:



Toluol zersetzt sich entweder in das reaktionsträge Benzyl oder/und in ein reaktives Toly, Phenyl, Methyl oder Wasserstoffatom. Diese letzteren Radikale $X\cdot$ lagern sich entweder an einen aromatischen Kern an (Reaktionsweg 2b) oder bilden unter Wasserstoffübertragung von der Methylgruppe einer Toluolmolekel eine stabile Verbindung und ein weiteres Benzyl (Reaktionsweg 2a). Die Anlagerungsreaktion

hat eine sehr kleine Aktivierungsenergie ($\lesssim 3$ kcal/Mol) und eine Stossausbeute, die grösser als 10^{-4} ist, wie aus analogen Reaktionen geschlossen werden kann¹²⁾. Für die Wasserstoffübertragungsreaktion 2a lässt sich mit Hilfe der SEMENOW-Regel¹³⁾ eine Aktivierungsenergie von 5 kcal/Mol berechnen.

Das Benzylradikal verschwindet entweder durch Bibenzylbildung oder durch Kombination resp. Disproportionierung mit einem andern, trägen Radikal. Das Analoge gilt für das Anlagerungsradikal des Reaktionswegs 2b (z. B. subst. Cyclohexadienyl). Die Reaktionswege 3'a und 3a liefern neben trimeren Verbindungen und Bibenzyl das neu isolierte Benzyl-methyl-cyclohexadien. Das Bitolyl wird über den Reaktionsweg 3b gebildet. Die Vielzahl der Reaktionsmöglichkeiten führt zu einer komplexen Temperaturabhängigkeit. Die Zunahme der Bitolylbildung mit steigender Temperatur, die einer mittleren Aktivierungsenergie von 1,6 kcal/Mol entspricht, sowie der komplexe Verlauf der Bibenzylbildung kann durch geeignete Wahl der Reaktionskonstanten nachgebildet werden.

Es erscheint uns wichtig, dass das Isomerenverhältnis der Bitolylbildung kaum eine Temperaturabhängigkeit aufweist. Die Isomerenverteilung wurde bereits in IV ausführlich diskutiert. Die dort bei etwa 40° erhaltenen Resultate verglichen wir mit der an Peroxidsystemen bei 80° gemessenen Verteilung. Die neuen Messungen ergeben die folgenden, leicht geänderten Werte: *o, o'*: 9 (9); *o, m'*: 31 (33); *p, p'*: 18 (17); *m, m'*: 17 (17); *m, p'*: 18 (17); *p, p'*: 5,7 (4,3)%. Der aussergewöhnlich tiefe Wert der *o, o'*-Verbindung wurde in IV einer für *o*-Tolylradikale besonders ins Gewicht fallenden Bevorzugung der Reaktion 2a gegenüber 2b zugeschrieben. Die fehlende Temperaturabhängigkeit würde bedeuten, dass beiden Reaktionen nahezu die gleiche Aktivierungsenergie zukommen müsste. Nimmt man für *o, o'*-Bitolyl die exp. gemessenen 9% und für die restlichen Isomeren eine statistische Verteilung an, so ergeben sich die in Klammern beigefügten Zahlen, die innerhalb der Fehlergrenzen mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Es ergibt sich daher für die Bitolyle mit Ausnahme der *o, o'*-Verbindung über den ganzen Temperaturbereich eine rein statistische Isomerenverteilung, wobei sich der *G*-Wert für Bitolyl in diesem Temperaturbereich um einen Faktor fünf ändert. Diese Isomerenverteilung lässt sich mit den heutigen Anschauungen über homolytische Arylreaktionen, die mehrheitlich aus Peroxidzersetzen gewonnen wurden, nicht vereinbaren.

Der *G*-Wert für *m*-Phenyltoluol ist unabhängig von der Dosis; die Bildung über vorerst gebildetes Benzol kann daher nur eine untergeordnete Rolle spielen. WILEN & ELIEL¹⁴⁾ stellten fest, dass von einem Dimethyl-cyclohexadienyl-Radikal bei einer Disproportionierung nicht Methyl, sondern Wasserstoff abgespalten wird. Aus Analogie wird das Phenyltoluol im gleichen Temperaturgebiet nicht aus einer Addition eines Tolyls an Toluol und anschliessender Methylabspaltung gebildet. Unter der Annahme, dass das Phenyltoluol demzufolge analog dem Bitolyl erzeugt

¹²⁾ W. G. BURNS, Trans. Farad. Soc. 58, 961 (1962); R. B. INGALLS, J. phys. Chem. 65, 1605 (1961).

¹³⁾ N. N. SEMENOW, «Some Problems of Chemical Kinetics», Übersetzung von J. E. S. BRADLEY, Pergamon Press, 1958.

¹⁴⁾ S. W. WILEN & E. L. ELIEL, J. Amer. chem. Soc. 80, 3309 (1958).

wird, gibt das Verhältnis Bitolyl-Phenyltoluol ein Mass für die radiolytische Stabilität der Aryl-H-Bindung gegenüber der Aryl-Methyl-Bindung. Ein $G(m\text{-Phenyltoluol})$ von $0,8 \cdot 10^{-3}$ lässt aus Messungen an Benzol-Toluol-Mischungen auf ein $G(\text{Phenyltoluol gesamt})$ von 0,0024 schliessen. Dieser Wert ist zwölfmal kleiner als der Bildungswert von Bitolyl, d. h. unter Berücksichtigung eines statistischen Faktors fünf wäre die Bindung zur Methylgruppe radiolytisch doppelt so stabil wie die C-H-Bindung.

Es wurde bereits gezeigt²⁾, dass die Benzyltoluolbildung nicht durch eine Radikalkombination über Teilchen homogener Konzentrationsverteilung denkbar ist:

$$k_{\text{Rek}} [\text{Tolyl}] \cdot [\text{Benzyl}] \ll k_{\text{Ad}} [\text{Tolyl}] \cdot [\text{Toluol}]^{15)}$$

Für die Bildung wurde die Hypothese einer Reaktion in der Spur des ionisierenden Teilchens aufgestellt. Die Temperaturunabhängigkeit der Reaktion von tiefsten Temperaturen bis zu 80° ist eine Stütze dieser Hypothese, indem offenbar keine Konkurrenzreaktion mit einer andern Aktivierungsenergie existiert. Das Ansteigen des G -Werts oberhalb 80° kann auch bei Paraffinen beobachtet werden¹⁶⁾ und hängt offenbar mit dem Auftreten pyrolytischer Kettenreaktionen zusammen.

Das Methylradikal ist weniger reaktiv als Tolyradikal oder das Wasserstoffatom. Die Konzentration des Methyls könnte deshalb so hoch ansteigen, dass eine Kombination mit einem Benzyl möglich wäre. Daneben kann es über die Reaktionsfolge 2b–3b Xylol bilden. Die ungefähre Gleichheit der Summe von Benzol und Phenyltoluol einerseits und Methan¹⁷⁾ und Xylol andererseits lassen eine solche Überlegung als wahrscheinlich erscheinen. Die Isomerenverteilung stimmt aber wiederum nicht mit der thermischen Verteilung überein, wie sie von ELIEL *et al.*¹⁸⁾ bei der Zersetzung von Acetylperoxid in Toluol bei 110° bestimmt wurde. Die Kleinheit des G -Werts wie auch seine Temperaturabhängigkeit lassen Zweifel aufkommen, wieweit bei diesen G -Werten überhaupt noch Reaktionen ausserhalb der Spur möglich sind. Bevor weitere Aussagen über den Radiolysemechanismus in Toluol sinnvoll sind, scheint es uns wesentlich, zuerst die in der Einleitung gestellten Probleme des LET-Effekts und des Einflusses anderer Reaktionspartner zu lösen.

Herrn Prof. Dr. H. GÜNTHARD danken wir für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit. Den Herren Dr. J. SEIBL und H. WIDMER sind wir für massenspektrometrische Mithilfe und Beratung zu Dank verpflichtet. Die Arbeit wurde von der Schweizerischen KOMMISSION FÜR ATOMWISSENSCHAFT (Projekt A 151) unterstützt, was wir auch hier bestens verdanken möchten.

¹⁵⁾ Die Bildungsgeschwindigkeit der Benzylradikale beträgt für ein $G(\text{Benzyl})$ von 0,13 und eine Strahlungsintensität von 1 Mrad/h $31 \cdot 10^{-8}$ Mol/l · s. Für eine Rekombinationsgeschwindigkeit von 10^{10} l/Mol · s ergibt sich die Radikalkonzentration während der Bestrahlung zu $6 \cdot 10^{-9}$ Mol/l. Dabei wird angenommen, dass die Benzylradikale nur unter Bibenzylbildung verschwinden. Der G -Wert von Tolyl ist höchstens 0,5, d. h. die Bildungsgeschwindigkeit ist $12 \cdot 10^{-8}$ Mol/l · s. Die Addition an Aromaten erfolgt mit einer Stossausbeute von etwa 10^{-3} , d. h. die Konzentration beträgt im stationären Zustand höchstens 10^{-16} Mol/l. Damit wird die Wahrscheinlichkeit einer Benzyltoluolbildung durch Kombination etwa $5 \cdot 10^{-7}$ mal kleiner als diejenige der Bibenzylbildung, falls die zur Reaktion gelangenden Radikale homogen in der Lösung verteilt sind.

¹⁶⁾ HANS WIDMER & TINO GÄUMANN, Helv., in Vorb.

¹⁷⁾ R. R. HENTZ & M. BURTON, J. Amer. chem. Soc. 73, 532 (1951).

¹⁸⁾ E. L. ELIEL, K. RABINDRAN & S. H. WILEN, J. org. Chemistry 22, 859 (1957).

SUMMARY

The radiation chemistry of liquid toluene has been studied between -80 and $+180^{\circ}\text{C}$ and from 1–100 Mrad. The yields of the isomeric bitolyls, phenyltoluenes, benzyl-methyl-cyclohexadienes, xylenes and of bibenzyl have been measured. The production of the bitolyls increases with temperature, but the ratio of the six isomeres remains constant. The percentage of the *o,o'*-isomer is much lower than expected. The benzyltoluenes do not show any temperature dependence between -80° and $+80^{\circ}$, and their isomer distribution is nearly statistical. Part of the results may be discussed within the framework of free radical reactions.

Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

37. Die Konstitution von Adynerin¹⁾

Glykoside und Aglykone, 245. Mitteilung³⁾

von P. St. Janiak, Ek. Weiss, J. v. Euw und T. Reichstein

(5. XII. 62)

Aus den Blättern des Oleanders *Nerium oleander* L. isolierte NEUMANN⁴⁾ ein Glykosid, das biologisch nicht wirksam war und das er Adynerin nannte⁵⁾. Die Analysen passten auf $\text{C}_{30}\text{H}_{44-46}\text{O}_7$ und bei der katalytischen Hydrierung (Pt in Eisessig) wurden 1,1 Mol. H_2 aufgenommen⁸⁾. NEUMANN⁴⁾ hat auch angegeben, wie man aus Adynerin durch sehr milde saure Hydrolyse das unversehrte Adynerigenin gewinnen kann, dessen Analysen auf die Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{32-34}\text{O}_4$ passten. In der Folge haben sich die wasserstoffärmeren Formeln bestätigt.

¹⁾ Teilweise Auszug aus Diss. JANIÁK²⁾. Das Resultat wurde am 30. Mai 1962 am IX. Congresso della Società Chimica Italiana, tenuto congiuntamente con la Société Suisse de Chimie, in Neapel vorgetragen. Eine vorläufige Mitteilung wurde am 12. Mai 1962 an die Gazzetta chimica Italiana geschickt.

²⁾ Diss. P. ST. JANIÁK, Basel 1962.

³⁾ 244. Mitt.: H. TOBIAS, Helv. 46, 147 (1963).

⁴⁾ W. NEUMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 1547 (1937).

⁵⁾ NEUMANN verwendete Rückstände von Extrakten, die zur technischen Gewinnung von Oleandrin⁶⁾ gedient hatten. Adynerin wurde auch aus den Blättern von *Nerium odorum* von T. TAKEMOTO & K. KOMETANI isoliert (J. Pharm. Soc. Japan 74, 1263 (1954); Chem. Abstr. 49, 4233 (1955)). Relativ reich sind die Fruchtschalen (Pericarp)²⁾ von *N. oleander*. In den Samen wurde es nicht gefunden⁷⁾. P. L. POULY, Diss. Lausanne 1961, sowie L. FAUCONNET & P. L. POULY beschrieben Nachweismethoden. Über die Isolierung von Bi- und Triosiden aus den Samen, Fruchtschalen und Blättern berichtet I. TURCOVIC, J. Pharm. Belgique 14, 263, 376, 447 (1959).

⁶⁾ «Folinerin» der Fa. SCHERING-KAHLBAUM AG., Berlin.

⁷⁾ HERB. JÄGER, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. 42, 977 (1959).

⁸⁾ Vielleicht wurde ein zu wenig aktiver Katalysator verwendet. Nach unseren Befunden nimmt Adynerin unter den genannten Bedingungen etwas über 2 Mol. H_2 auf.