

Petroläther bei 108–109°. IR.-Spektrum in Methylenchlorid: frei von OH-Absorption, Banden u. a. bei 5,69 und 8,30 μ (Phenolacetat).

| | | | | | | |
|-------------------|------|---------|--------|---------|-----------------------------|----------------------------|
| $C_{18}H_{18}O_4$ | Ber. | C 72,46 | H 6,08 | O 21,45 | 2 (O)-CH ₃ 10,08 | 1 OCOCH ₃ 5,04% |
| (298,32) | Gef. | „ 72,62 | „ 6,10 | „ 21,33 | „ 11,10 | „ 5,08% |

ZUSAMMENFASSUNG

Aus Knollen von *Loroglossum hircinum* (L.) RICH., welche mit dem Pilz *Rhizotonia versicolor* MÜLLER et NÜESCH infiziert worden sind, wird das fungistatisch wirksame *Hircinol*, $C_{18}H_{14}O_3$, in Ausbeuten von 250–400 mg pro kg Knollengewebe isoliert. Die Knollen enthalten ferner pro kg ca. 150 mg einer fungistatisch unwirksamen *Substanz A*. Beide Verbindungen scheinen dem Orchinol, einem aus *Orchis militaris* L. isolierten Pilzabwehrstoff, chemisch nahe zu stehen. Substanz A hat sich als identisch mit dem von HARDEGGER und Mitarb.⁴⁾ beschriebenen *Loroglossol* erwiesen.

Forschungslaboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT,
Basel, Pharmazeutische Abteilung

310. Strahlungschemie der Kohlenwasserstoffe

7. Mitteilung¹⁾

Jod in Hexan

von Hans Widmer und Tino Gäumann

(2. X. 63)

1. Einleitung. – In der vorhergehenden Arbeit dieser Reihe befassten wir uns mit der Temperaturabhängigkeit der gesättigten Produkte, die bei der Radiolyse von Hexan entstehen. Wir konnten zeigen, dass sich im Prinzip alle beobachteten gesättigten Produkte durch Abstraktions- und Kombinationsreaktionen von Radikalen bilden lassen. Es liess sich so eine hypothetische Radikalverteilung bestimmen, die für eine Bestrahlungstemperatur von -78° sogar in sich konsistent war, d. h. ausser für Wasserstoff wurde keine Abstraktion beobachtet, und die Kombination der Radikale erfolgte statistisch. Wir legten aber auch die Gründe dar, die uns trotzdem an einem reinen Radikalmechanismus bei der Radiolyse von Hexan zweifeln liessen. Im Rahmen dieser Untersuchung erweitern wir die Produktliste um die Olefine. Des weitern bestrahlten wir Iodlösungen von Hexan bei einer Reihe von Temperaturen. Jod wird im allgemeinen als Radikalfänger betrachtet: eine genügend hohe Konzentration von Jod sollte also die Bildung sämtlicher Produkte unterdrücken, die durch Radikalreaktionen entstanden sind. An ihrer Stelle sollten die entsprechenden Jodide auftreten. Es ist üblich geworden, die so unterbundenen Reaktionen als Radikalreaktionen zu bezeichnen, während für die sich auch bei Anwesenheit von Jod abspielenden Reaktionen der Ausdruck «molekular» geprägt wurde. Damit soll zum Ausdruck gebracht werden, dass diese übrigbleibenden Produkte nicht auf dem Weg über Radikalprozesse, sondern über molekulare oder

¹⁾ 6. Mitteilung: Helv. 46, 944 (1963).

ionogene Mechanismen gebildet werden. Wir können uns dieser Auffassung nicht ohne weiteres anschliessen; einerseits besteht kein Zweifel, dass Jod nicht nur bei Radikalreaktionen eingreift: die grosse Elektronegativität des Jodatoms beispielsweise ist nahezu ideal für eine Förderung von Ionenreaktionen. Andererseits lässt es die inhomogene Anfangsverteilung der Radikale bei strahlungskemischen Prozessen fraglich erscheinen, ob mit einer bestimmten Jodkonzentration alle Radikale abgefangen werden können. Es zeigt sich *in praxi*, dass mit steigender Jodkonzentration ein stationärer Zustand erreicht werden kann²⁾, wobei mutmasslich alle thermischen Radikale durch Jod abgefangen werden, die aus dem «track», d. h. dem Ort primärer Ionisation oder Anregung herausdiffundieren. Durch die Wahl der Jodkonzentration hoffen wir dieses Plateau zu erreichen, ohne sie deswegen so hoch zu haben, dass das Jod mit andern Reaktionen interferiert. Wir teilen damit die radiolytischen Prozesse in Hexan mit den oben gemachten Vorbehalten in molekulare und Radikal-Reaktionen ein. Die Untersuchung ihrer Temperaturabhängigkeit und allenfalls ihre kinetische Rechtfertigung ist das Ziel der vorliegenden Arbeit.

2. Experimentelles.

2.1. *Bestrahlungen.* Über die Reinigung des Hexans, die Durchführung der Bestrahlungen und der Gasmessungen berichteten wir an anderer Stelle^{1) 3)}. Um die Anzahl der durchzuführenden Messungen nicht allzu stark ansteigen zu lassen, beschränkten wir uns auf eine einzige Konzentration von 8 mMol/l Jod resubl. Ph. H. V. in Hexan, die bei den vier Dosen 1, 2, 3 und 4 Mrad bestrahlt wurde. Innerhalb dieses engen Bereichs konnte bei den Jodlösungen keine Dosisabhängigkeit festgestellt werden.

2.2. *Gas-chromatographische Messungen.* Die gas-chromatographischen Daten sind dieselben wie bei der früheren Arbeit. Es erwies sich als vorteilhaft, für die Bestimmung der Hexene mit

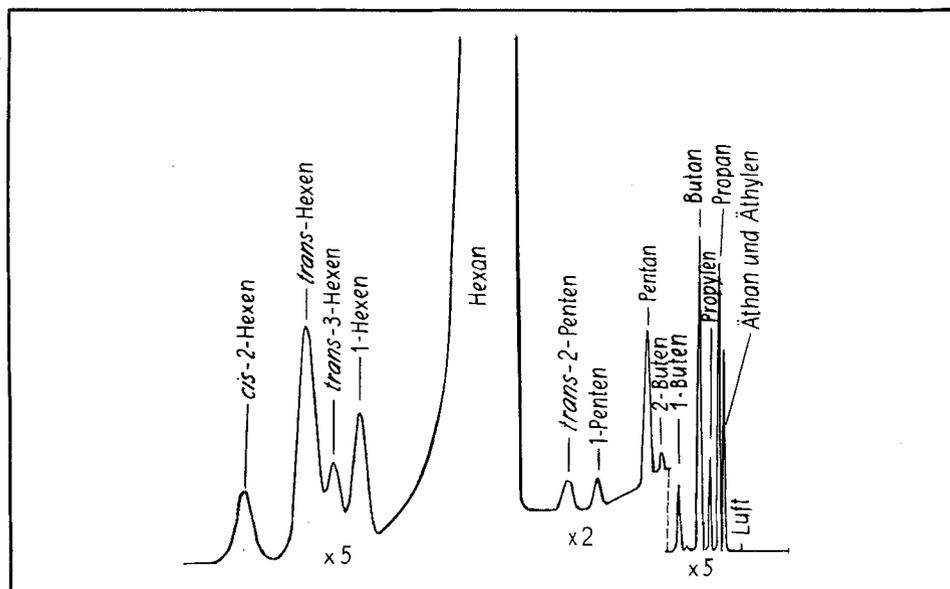


Fig. 1. Gas-Chromatogramm von bestrahltem Hexan (2 Mrad. -78°C) mit TCEP und DMS als flüssigen Phasen

²⁾ R. H. SCHULER & R. R. KUNTZ, J. physic. Chemistry 67, 1004 (1963).

TCEP (1,2,3-Tris-(cyanoäthoxy)-propan) als flüssiger Phase eine 3 m lange Dimethylsulfolan-Kolonne (DMS) nachzuschalten. Ein Gas-chromatogramm der niedermolekularen Produkte und der Hexene an einer solchen Kolonnenkombination ist in Fig. 1 gezeigt. Die Retentionsindices dieser Kombination sind in Tabelle 2 zusammengestellt, soweit sie im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden.

2.3. *Referenzsubstanzen.* Der grössere Teil der Olefine, die als Referenzsubstanzen Verwendung fanden, war im Handel in genügender Reinheit erhältlich. 1-Hexen war ein PHILLIPS «research grade» Produkt. *Trans*-3-Hexen wurde mittels einer WURTZ-GRIGNARD'schen Reaktion aus *trans*-1,4-Dichlorbuten-(2) und Methylmagnesiumiodid in abs. Äther dargestellt⁴⁾. Durch Destillation in einer PODBIELNIAK-Kolonne (8 mm Durchmesser, 30 cm Länge) erhielt man das Produkt in ca. 80%iger Reinheit. Diese konnte auf nahezu 100% gesteigert werden durch präparative Gas-chromatographie an einer Kolonne mit TCEP als flüssiger Phase.

3. Resultate.

3.1. *Temperaturabhängigkeit der Produkte.* Die Temperaturabhängigkeit der Bildung der gesättigten Produkte ist in der vorhergehenden Mitteilung dargestellt. In der Eichung für Pentan stellten wir einen Fehler fest: sämtliche Pentanwerte

Tabelle 1. Zusammenstellung der bis anhin bekannten G(X)-Werte für Hexan

| Autor: Literaturzitat: | FUTRELL 5) | DAVISON 6) | KRENZ 7) | BEREZKIN 8) | DEWHURST 9) | HARDWICK 10) | KEVAN 11) |
|-----------------------------------|---------------|---------------|-------------|----------------|----------------|-----------------|--------------|
| Wasserstoff | 4,95 | 4,0 | 4,89 | | 5,0 | 5,28 | |
| Methan | 0,13 | 0,12 | 0,41 | 0,41 | 0,12 | 0,10 | |
| Äthan | 0,63 | 0,36 | 0,70 | 0,82 | 0,30 | 0,21 | |
| Äthylen | 0,63 | 0,22 | | 0,62 | 0,30 | 0,23 | |
| Propan | 0,67 | 0,36 | | 0,68 | 0,42 | 0,13 | |
| Propylen | 0,49 | 0,20 | | 0,31 | 0,13 | 0,07 | |
| Butan | 0,8 | | | 0,65 | 0,50 | 0,05 | |
| Buten | 0,46 | | | 0,24 | 0,03 | | |
| Pentan | 0,05 | | | | | 0,02 | |
| 1-Penten | | | | | 0,30 | | |
| 1-Hexen | | | | | | 0,45 | |
| 2-Hexen | | | | | } 1,5 | 0,96 | |
| 3-Hexen | | | | | | 0,35 | |
| C ₇ H ₁₆ | | | | | 0,15 | 0,06 | |
| C ₈ H ₁₈ | | | | | 0,53 | 0,23 | |
| C ₉ H ₂₀ | | | | | 0,45 | 0,20 | |
| C ₁₀ H ₂₂ | | | | | 0,43 | 0,22 | |
| C ₁₁ H ₂₄ | | | | | 0,02 | 0,01 | |
| C ₁₂ H ₂₆ | | | | | 2,00 | 1,34 | |
| n-C ₁₂ H ₂₆ | | | | | | | 0,026 |

³⁾ J. HOIGNÉ & T. GÄUMANN, *Helv.* **46**, 365 (1963).

⁴⁾ R. Y. LEWINA, V. R. SKVARCHENKA, Y. B. KAGAN & E. G. TRESHCHOVA, *Zhur. Obschchi Khim.* **79**, 62 (1949).

⁵⁾ J. H. FUTRELL, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5921 (1959).

⁶⁾ W. H. T. DAVISON, *Chemistry & Ind.* **1957**, 662.

⁷⁾ F. H. KRENZ, *Nature* **176**, 1113 (1955).

⁸⁾ V. G. BERESKIN, A. E. MYSAK & L. S. POLAK, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **141**, 1397 (1961).

⁹⁾ H. A. DEWHURST, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1050 (1961).

¹⁰⁾ T. J. HARDWICK, *J. physic. Chemistry* **64**, 1623 (1960).

¹¹⁾ L. KEVAN & W. F. LIBBY, *J. chem. Physics* **37**, 2496 (1962).

sind mit dem Faktor 3 zu multiplizieren, d. h. die Kurve für Pentan sollte in Figur 2 jener Arbeit¹⁾ um 1,8 cm nach oben geschoben werden (logarithmische Darstellung). Damit ist die Diskrepanz zu Methan nicht mehr dermassen eklatant. Die Zusammenstellung der Literaturdaten in Tab. 1 für die G -Werte der niedermolekularen Produkte zeigt eine grössere Streuung als für Produktanalysen üblich ist. Sie führt vor Augen, dass bei solchen Analysen offenbar systematische Fehler hineinspielen, deren Ursache uns nicht bekannt ist. Die G -Werte der niedermolekularen Olefine, die in Fig. 2 dargestellt sind, dürften auf Grund unserer Messmethodik untere

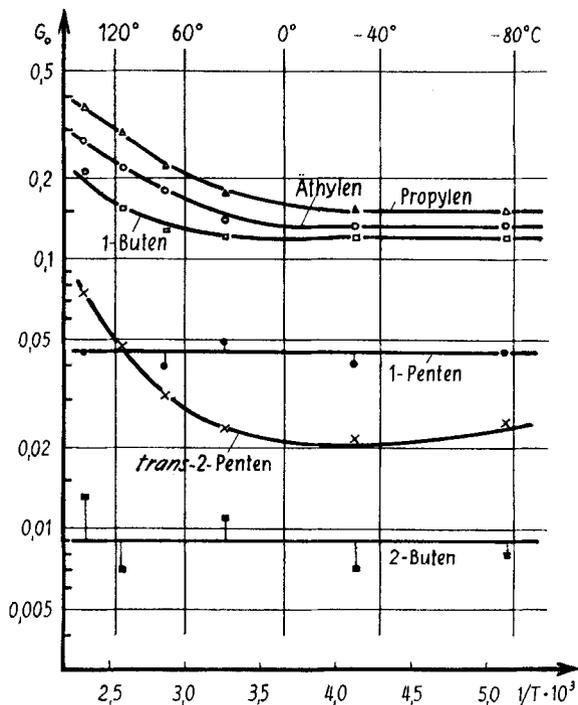


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der niedermolekularen olefinischen Produkte

Grenzwerte darstellen. Die Extrapolation auf die Dosis 0 Mrad ist für die Olefine mit einer zusätzlichen Unsicherheit behaftet, was in analoger Weise für die Hexenmessungen zutrifft. Da jeweils alle Olefine im gleichen Chromatogramm bestimmt wurden, glauben wir, dass die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit ihrer G -Werte signifikant ist, obwohl wir keine Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Produktion von 1-Penten und 2-Buten haben, *notabene* die Produkte mit der grössten Streuung in der Analyse.

Es wurde versucht, eine allfällige Polymerenbildung zu beobachten. Bei hohen Dosen und Temperaturen werden im Gas-chromatogramm eine Reihe von Verbindungen eluiert, die ungefähr die gleiche Retentionszeit wie die Dimeren besitzen, die bei der Radiolyse von Nonan entstehen. Es handelt sich offenbar um Trimere des

Tabelle 2. Retentionsindices und G_0 -Werte der gemessenen Produkte

| Produkte | Retentions-indices an: | | G_0 -Werte | | | | | | |
|----------------------------|------------------------|------------|--------------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| | TCEP | TCEP + DMS | -196°C | -78°C | | 25°C | | 150°C | |
| | | | | I_2 | | I_2 | | I_2 | |
| Wasserstoff | | | | 4,00 | 3,05 | 5,25 | 3,05 | 5,75 | 3,05 |
| Methan | | | | 0,12 | 0,07 | 0,15 | 0,07 | 0,20 | 0,07 |
| Äthan | 200 | | 0,13 | 0,17 | 0,15 | 0,22 | 0,12 | 0,56 | 0,14 |
| Äthylen | 236 | | 0,10 | 0,13 | 0,13 | 0,14 | 0,13 | 0,27 | 0,13 |
| Propan | 300 | | 0,22 | 0,22 | 0,18 | 0,31 | 0,15 | 0,72 | 0,19 |
| Propylen | 358 | | 0,10 | 0,15 | 0,16 | 0,18 | 0,16 | 0,37 | 0,16 |
| Butan | 400 | | 0,26 | 0,28 | 0,21 | 0,36 | 0,16 | 0,61 | 0,19 |
| 1-Buten | 452 | | 0,09 | 0,12 | } 0,02 | 0,12 | } 0,02 | 0,20 | } 0,02 |
| 2-Buten | 479 | | < 0,01 | 0,01 | | 0,01 | | < 0,01 | |
| Pentan | 500 | | 0,08 | 0,09 | 0,08 | 0,09 | 0,08 | 0,14 | 0,08 |
| 1-Penten | 548 | | < 0,01 | 0,04 | } 0,04 | 0,04 | } 0,04 | 0,04 | } 0,04 |
| trans-2-Penten | 566 | | < 0,01 | 0,02 | | 0,02 | | 0,07 | |
| 1-Hexen | | | 0,82 | 0,64 | 0,42 | 0,64 | 0,13 | 0,64 | 0,05 |
| | | | ± 0,09 | ± 0,05 | ± 0,08 | ± 0,05 | ± 0,03 | ± 0,05 | ± 0,01 |
| cis-2-Hexen | | | 0,16 | 0,43 | 0,37 | 0,43 | 0,37 | 0,43 | 0,37 |
| | | | ± 0,06 | ± 0,10 | ± 0,06 | ± 0,10 | ± 0,06 | ± 0,10 | ± 0,06 |
| trans-2-Hexen | | | 1,08 | 1,13 | 0,60 | 1,13 | 0,60 | 1,13 | 0,60 |
| | | | ± 0,16 | ± 0,07 | ± 0,20 | ± 0,07 | ± 0,20 | ± 0,07 | ± 0,20 |
| trans-3-Hexen | | | 0,38 | 0,34 | 0,21 | 0,34 | 0,21 | 0,34 | 0,21 |
| | | | ± 0,07 | ± 0,05 | ± 0,06 | ± 0,05 | ± 0,06 | ± 0,05 | ± 0,06 |
| 2-Methylhexan | | | | 0,018 | | 0,014 | | 0,008 | |
| 3-Methylhexan | | | | 0,015 | | 0,011 | | 0,006 | |
| Heptan | 700 | | | 0,034 | | 0,021 | | 0,014 | |
| 3-Methylheptan | } 774 | | 0,013 | 0,15 | | 0,12 | | 0,038 | |
| 3-Äthylhexan | | | | | | | | | |
| Octan | 800 | | 0,007 | 0,061 | | 0,032 | | 0,015 | |
| 4-Äthylheptan | } 865 | | } 0,010 | 0,054 | | 0,036 | | 0,009 | |
| 4-Methyloctan | | | | 0,065 | | 0,048 | | 0,020 | |
| Nonan | 900 | | 0,003 | 0,043 | | 0,025 | | 0,014 | |
| 4-Äthylloctan | } 954 | | 0,005 | 0,071 | | 0,041 | | 0,020 | |
| 5-Methylnonan | | | 0,005 | 0,079 | | 0,050 | | 0,025 | |
| Decan | 1000 | | < 0,005 | 0,044 | | 0,023 | | 0,014 | |
| 4-Äthylnonan | 1041 | | | } 0,023 | | } 0,017 | | } 0,010 | |
| 5-Methyldecan | 1049 | | | | | | | | |
| 4,5-Diäthylloctan | 1093 | | 0,08 | 0,07 | 0,024 | 0,17 | 0,014 | 0,27 | 0,006 |
| 4-Äthyl-5-methyl- nonan | 1117 | | 0,22 | 0,21 | 0,046 | 0,49 | 0,030 | 0,88 | 0,014 |
| 5,6-Dimethyldecan | 1136 | | 0,17 | 0,11 | 0,031 | 0,32 | 0,017 | 0,69 | 0,007 |
| 4-Äthyldecan | 1151 | | 0,14 | 0,14 | 0,039 | 0,11 | 0,022 | 0,045 | 0,009 |
| 5-Methylundecan | 1155 | | 0,15 | 0,17 | 0,054 | 0,14 | 0,038 | 0,068 | 0,019 |
| Dodecan | 1200 | | 0,07 | 0,05 | 0,018 | 0,029 | 0,011 | 0,017 | 0,005 |

Hexans. Ihre Konzentration wurde durch Vergleich mit Octadecan bestimmt. Es zeigte sich, dass die Trimeren auch bei sehr kleinen Bestrahlungsdosen gebildet werden, wo ihr G -Wert von 0,05 bei -78° und 25° auf 0,25 bei 100° ansteigt. Diese G -Werte sind sehr approximativ, stellen aber eher untere Grenzwerte dar. Es wurden

ebenfalls noch höhermolekulare Polymere gefunden, die aber nicht identifiziert wurden.

Die Hexen-Bildung ist im flüssigen Zustand zwischen -78° und 150° im Rahmen der in Tab. 2 angegebenen Werte nahezu unabhängig von der Temperatur. Im festen Zustand ergeben sich kleine Verschiebungen, die knapp ausserhalb der von uns bestimmten Fehlergrenzen liegen. *Cis*-3-Hexen konnten wir keines feststellen. Das

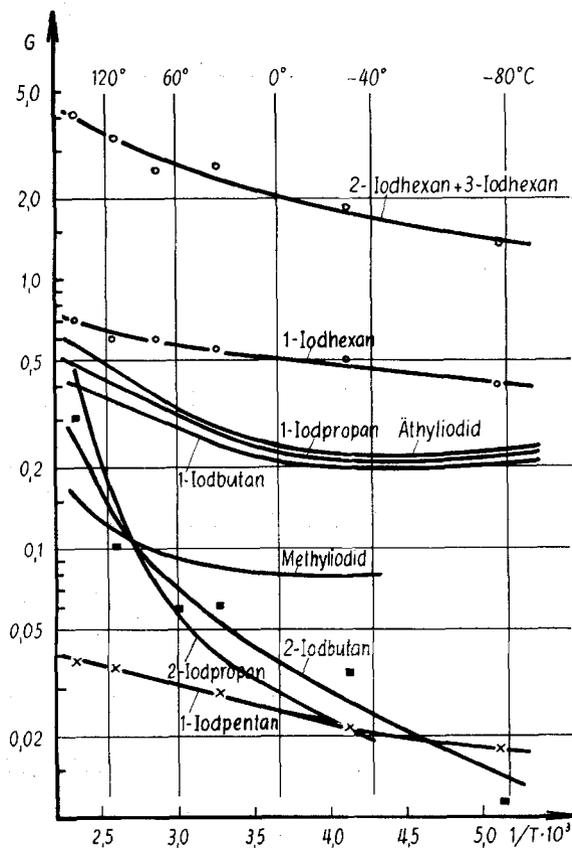


Fig. 3. G-Werte der Jodide in einer 0,008 M Jodlösung

trans/cis-Verhältnis von 2-Hexen mit 2,6 ● 0,5 stimmt mit dem von HARDWICK¹⁰⁾ bestimmten Wert von $2,2 \pm 0,3$ überein. Ein analoges Verhältnis erhielt WAGNER für 2-Pentan bei der Radiolyse von Pentan¹²⁾. Für 3-Hexen lässt sich aus der Empfindlichkeit der Analyse abschätzen, dass das *trans/cis*-Verhältnis grösser als 3,5 sein muss; HARDWICK erhielt hierfür $4 \pm 1,5$.

Die G-Werte sämtlicher Produkte sind in Tab. 2 für drei Temperaturen des flüssigen Zustands zusammengestellt. Durch die grössere Anzahl von Messpunkten ergaben sich gegenüber den in der vorhergehenden Mitteilung aufgeführten Zahlen kleine Verschiebungen, die aber innerhalb der Fehlergrenze liegen.

¹²⁾ C. D. WAGNER, J. physic. Chemistry 64, 231 (1960).

3.2. *Jodide*. Die auf die Dosis 0 Mrad extrapolierten G -Werte der Alkyljodide (Fig. 3) sind mit einem systematischen Fehler behaftet, da die Extrapolation aus einem beschränkten Dosisbereich erfolgte. MESHITSUKA & BURTON¹³⁾, die den G -Wert der HJ-Bildung bei Zimmertemperatur zu 2,5 bestimmten, fanden eine Dosis- und Zeit-Abhängigkeit für dieses Produkt. Im Rahmen dieser Untersuchung ging es uns vornehmlich darum, die molekularen Produkte zu bestimmen. Da ihr G -Wert klein ist, benötigten wir Dosen von 1–4 Mrad. Von SCHULER wurde für sehr kleine Dosen ein Jodverbrauch $G(J_2)$ von 3,8 bestimmt¹⁴⁾. Wie Fig. 4 zeigt, ist dieser G -Wert eine Funktion der Dosis und – bei höheren Dosen – der Temperatur. In dem

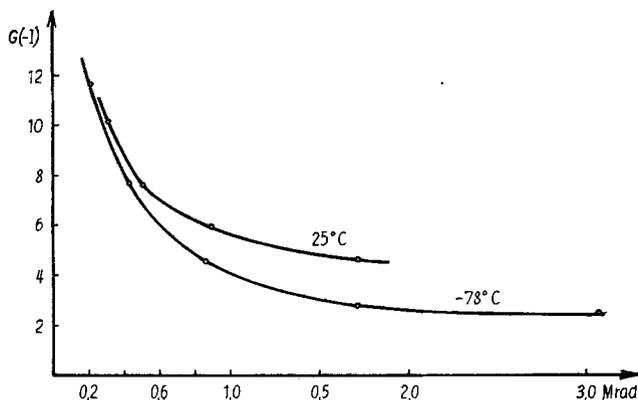


Fig. 4. $G(-J)$ als Funktion der Dosis und der Temperatur

von uns untersuchten Dosisbereich sinkt er auf $G(-J_2) = 2,2 \text{ J}(25^\circ)$, $1,4 (-78^\circ)$. Dieser Befund unterstreicht die oben dargelegte Komplexität der Reaktionen mit Jod. Das Auftreten von sekundären niedermolekularen Jodiden, deren Ausbeute bei höherer Bestrahlungstemperatur mit derjenigen der normalen Alkyljodide vergleichbar wird, bestärkt uns in dieser Auffassung. In Tab. 3 sind die Retentionsindices und G -Werte der Jodide zusammengestellt.

Tabelle 3. Retentionsindices und G -Werte der gemessenen Alkyljodide

| Produkte | Retentionsindex an Em-(\circ) (50°C) | G -Werte | | |
|------------------------------|--|------------|------|-------|
| | | -78°C | 25°C | 150°C |
| Methyljodid | | | 0,08 | 0,15 |
| Äthyljodid | 769 | 0,24 | 0,27 | 0,57 |
| 2-Jodpropan | 814 | <0,01 | 0,04 | 0,40 |
| 1-Jodpropan | 866 | 0,22 | 0,25 | 0,47 |
| 2-Jodbutan | 912 | 0,01 | 0,05 | 0,23 |
| 1-Jodbutan | 959 | 0,21 | 0,23 | 0,40 |
| 1-Jodpentan | 1057 | 0,02 | 0,03 | 0,04 |
| 3-Jodhexan } 2-Jodhexan } | 1089 | 1,4 | 2,3 | 4,0 |
| 1-Jodhexan | 1157 | 0,4 | 0,5 | 0,7 |

¹³⁾ G. MESHITSUKA & M. BURTON, Rad. Research 70, 499 (1959).

¹⁴⁾ E. N. WEBER, P. F. FORSYTH & R. H. SCHULER, Rad. Research 3, 68 (1955).

3.3. *Molekulare Produkte.* Bei der Bestrahlung von Jod in Hexan wird die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen vermindert; die übrigbleibenden Verbindungen werden mit dem Ausdruck «molekulare Produkte» bezeichnet. Die Konzentration

Tabelle 4. «Molekulare» Anteile der niedermolekularen Produkte

| Produkte | Bestrahlungstemperaturen | | | | | Mittelwert ± 0,02 |
|-------------------|--------------------------|------|------|-------|-------|----------------------|
| | 120°C | 60°C | 0°C | -40°C | -80°C | |
| Methan | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 |
| Äthan + Äthylen | 0,26 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,28 | 0,26 |
| Propan + Propylen | 0,33 | 0,31 | 0,31 | 0,32 | 0,34 | 0,32 |
| Butan + Butene | 0,27 | 0,26 | 0,26 | 0,27 | 0,30 | 0,27 |
| Pentan + Pentene | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,11 |

der niedermolekularen Produkte beträgt nurmehr 70–90% ihres Wertes ohne Iod bei -78°, ihre G-Werte sind – mit Ausnahme von Äthan, Propan und Butan – unabhängig von der Bestrahlungstemperatur. Dasselbe trifft für die Hexene zu; 1-Hexen bildet eine Ausnahme, indem sein G-Wert von 0,42 bei -78° auf 0,05 bei 155° (± 20%) sinkt. Intermediäre Produkte können keine mehr festgestellt werden, ihr G-Wert

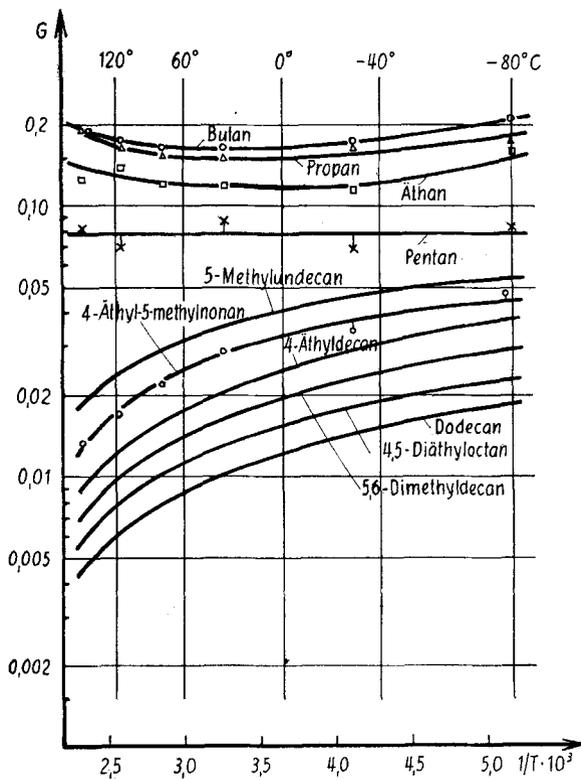


Fig. 5. Temperaturabhängigkeit der «molekularen» Paraffine

muss demzufolge kleiner als 0,001 sein. Die Dimerenproduktion wird auf einen Bruchteil reduziert, die Temperaturabhängigkeit ist vollständig anders als bei der Bestrahlung ohne Jod (siehe Fig. 5), während die Isomerenverteilung der Hexyle derjenigen einer Bestrahlung ohne Jod bei -78° entspricht. In Tab. 2 sind die Werte für die molekularen Produkte aufgeführt (Kolonnenüberschrift «I₂»). Die Wasserstoffbildung ist über den ganzen Messbereich konstant. Der G-Wert für diesen molekularen Wasserstoff wurde in Übereinstimmung mit Messungen von DEWHURST¹⁵⁾ zu $3,0 \pm 0,1$ bestimmt. HARDWICK¹⁶⁾ erhält auf Grund einer Extrapolation auf unendlich grosse Radikalfängerkonzentration mit Hexyl-methacrylat als Radikalfänger einen $G(\text{H}_2)$ -Wert von ca. 2.

3.4. *Dosisabhängigkeit.* Neben den Olefinen zeigen die meisten gesättigten Produkte eine ausgeprägte Dosisabhängigkeit, die sich vor allem bei hohen Temperaturen bemerkbar macht und eine Extrapolation auf die Dosis Null erschwert. Die folgenden drei Beispiele mögen dies illustrieren:

| | 113° | 155° |
|--------------------|----------|-----------|
| Isodecane | 6 %/Mrad | 14 %/Mrad |
| 5,6-Dimethyldecane | 2 „ | 0,5 „ |
| 5-Methylundecane | 11 „ | 50 „ |

4. Diskussion.

4.1. *Jod als Radikalfänger.* Im Rahmen dieser Arbeit stehen drei Fragen zur Diskussion:

1. Sind die Messungen mit Jod als Radikalfänger zulässig?
2. Welches ist die Bedeutung der bestimmten Radikalausbeuten?
3. Welche Reaktionen führen zu molekularen Produkten?

Die übliche Reaktion mit Jod als Radikalfänger wird wie folgt angenommen:



Es wird eine J-J-Bindung von 36 kcal/Mol gespalten und gleichzeitig eine Alkyl-Jod-Bindung von im Mittel 51 kcal/Mol gebildet. Die Aktivierungsenergie kann daher zu ca. 7 kcal/Mol abgeschätzt werden. Wie FLOWERS & BENSON¹⁷⁾ zeigten, verläuft die Verdrängungsreaktion von Jod, z. B.



nahezu ebenso leicht wie die Reaktion (1). Im Gegensatz dazu hat die Umkehrreaktion von (1)



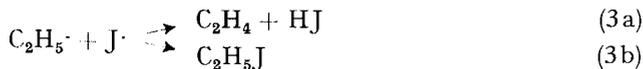
eine Aktivierungsenergie von 20 kcal/Mol, d. h. die einmal gebildeten Alkyljodide werden kaum von Jodatomen angegriffen. Die Jodatome haben die Möglichkeit, sich an Olefine anzulagern, mit ihresgleichen zu Jod zu rekombinieren oder mit

¹⁵⁾ H. A. DEWHURST, J. phys. Chemistry 62, 15 (1958).

¹⁶⁾ T. J. HARDWICK, J. phys. Chemistry 66, 291 (1962).

¹⁷⁾ M. C. FLOWERS & S. W. BENSON, J. chem. Physics 38, 882 (1963).

andern Radikalen zu reagieren. Das Verhältnis von Disproportionierung zu Kombination von Äthyl mit Jod



ist im flüssigen Zustand 0,31¹⁸⁾, im Gaszustand 0,33¹⁹⁾. Die Reaktion (1) kann daher nur dann als einzige Radikalfängerkonzentration betrachtet werden, wenn es gelingt, die Konkurrenzreaktionen (2) und (3a) auszuschliessen. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete hohe Jodkonzentration scheint *primo facie* dieser Forderung gerecht zu werden; es ist aber zu beachten, dass, bedingt durch die Eigenheit der primären Ionisation und Anregung, zu Beginn des Reaktionsgeschehens eine sehr heterogene Konzentrationsverteilung der primären *species* vorliegt, so dass in der näheren Umgebung des Primärakts eine andere Produktverteilung vorliegt, als sie auf Grund einer thermischen Gleichgewichtsverteilung berechnet werden kann.

Die Anlagerung von HJ an Olefine ist eine Reaktion, die eine relativ hohe Aktivierungsenergie besitzt. Andererseits kann sich diese Reaktion sowohl während der Bestrahlung wie auch nachher abspielen. Die Anlagerung geht aber hauptsächlich in der Richtung der MARKOWNIKOW'schen Regel, indem der Unterschied in der Aktivierungsenergie gegenüber der Anti-MARKOWNIKOW-Anlagerung beispielsweise von HJ an Propylen zu i-Propyljodid, bzw. n-Propyljodid grösser als 7 kcal/Mol ist²⁰⁾. Da mit Ausnahme der Hexyljodide sämtliche Radikale primären-Alkylradikale sind, während bei einer HJ-Anlagerung praktisch ausschliesslich sekundäre Jodide entstehen, sollte die Konzentration der 1-Jodalkane durch diese Reaktion nicht gestört werden. Das vor allem bei höherer Temperatur wesentliche Auftreten sekundärer niedermolekularer Jodide scheint auf eine solche Anlagerungsreaktion hinzuweisen; dem ist aber entgegenzuhalten, dass dieser Zunahme eine Abnahme der Olefinkonzentration entsprechen sollte, was ausser 1-Hexen nicht zutrifft. Die Bildung der sekundären Alkyljodide ist demzufolge noch eine offene Frage.

4.2. *Radikale.* Es bestehen nach den ausgedehnten EPR-Untersuchungen von FESSENDEN & SCHULER²¹⁾ wohl kaum mehr Zweifel, dass bei der Radiolyse von flüssigen Paraffinen Radikale als wesentliche Reaktionspartner auftreten. Nach dem obengesagten kann aber nicht mit Sicherheit geschlossen werden, dass die Reduktion der Produktausbeute oder die G-Werte der gebildeten Jodide bei Jodzugabe vollständig oder ausschliesslich auf Radikalreaktionen zurückgeführt werden kann. Es darf aber mit Gewissheit angenommen werden, dass ein Grossteil des so erfassten Reaktionsgeschehens auf solchen Reaktionen beruht. Wir möchten unsere Diskussion der Radikalreaktionen im Sinne dieser Beschränkung verstanden wissen.

Bei der Bestrahlung entstehen in einer gewissen Konzentration Alkylradikale, die allenfalls durch Abstraktion transferieren, bevor sie durch Kombination oder Disproportionierung verschwinden. Das Verhältnis dieser letzteren beiden Umwandlungen ist in flüssiger Phase kein geklärtes Problem. Das Verhältnis der intermediären zu den niedermolekularen Produkten sollte mit sinkender Strahlungsintensität

¹⁸⁾ D. L. BUNBERRY, R. R. WILLIAMS & W. H. HAMILL, J. Amer. chem. Soc. 78, 6228 (1956).

¹⁹⁾ J. A. GUERCIONE & M. H. J. WIJNEN, J. chem. Physics 38, 1 (1963).

²⁰⁾ A. N. BOSE & S. W. BENSON, J. chem. Physics 37, 1081 (1962).

²¹⁾ R. W. FESSENDEN & R. H. SCHULER, J. chem. Physics 33, 935 (1960); *ibid.* im Druck, MELLON Report RRL-112 (1963).

gegen Null gehen, da die geringe Radikalkonzentration die Abstraktion und damit die Bildung niedermolekularer Produkte und Dimerer begünstigt. Die in der vorhergehenden Arbeit gemessene Unabhängigkeit von der Bestrahlungsintensität widerspricht dieser Überlegung²²⁾, während die vollständige Unterdrückung der intermediären Produkte durch Jod sie zu bestätigen scheint. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass die Kombination von Radikalen in mittelbarer Nähe des «tracks», d. h. bevor durch thermische Diffusion ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde, eine wesentliche Rolle spielt. Da diese Radikale durch Jod vollständig abgefangen werden, müssen sie aber mehr als 10^3 Stösse überleben. Dies entspricht allenfalls der Auffassung eines «encounter» in photochemischen Prozessen.

Unter der Annahme, dass Jod nur Radikalreaktionen unterbindet, wobei die gewählte Jodkonzentration genügen sollte, alle Radikale abzufangen, lässt sich ein G -Wert für die Radikalproduktion auf drei Arten berechnen:

1. Abnahme der gesättigten Produkte, beispielsweise $G_1(\text{Butyl}) = \Delta G(\text{Butan}) + G(\text{Decan}) + G(5\text{-Methylnonan}) + G(4\text{-Äthylloctan})$. In diesem Fall wird angenommen, dass in Flüssigkeiten keine Disproportionierung stattfindet.

2. Die Olefine werden durch Jodzusatze ebenfalls reduziert. Unter der Annahme, dass diese Abnahme auf eine verhinderte Disproportionierung zurückgeführt werden kann, muss dieser Anteil mitberücksichtigt werden. Die so bestimmten G -Werte bezeichnen wir mit $G_2(\text{R})$.

3. Die abgefangenen Radikale müssen nach Voraussetzung als Jodide auftreten. Der Wert $G(\text{RJ})$ muss demzufolge dem G -Wert der entsprechenden Radikale gleich sein.

Die so berechneten G -Werte sind in Tab. 5 zusammengestellt. Der G -Wert aller Radikale und damit auch die Zersetzung von Hexan nimmt mit steigender Tem-

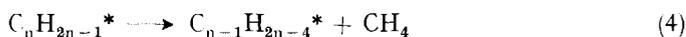
Tabelle 5. Anteil der thermischen Radikale, berechnet aus der Produktausbeute und den entsprechenden Alkyljodiden

| Bestrahlungs- temperatur | | Freie Radikale R | | | | | | | |
|-----------------------------|-----------------|------------------|-------|--------|-------|--------|--------|---------|------------|
| | | Methyl | Äthyl | Propyl | Butyl | Pentyl | Hexyle | 1-Hexyl | sek. Hexyl |
| -80°C | $G_1(\text{R})$ | 0,11 | 0,24 | 0,21 | 0,25 | 0,03 | 1,8 | 0,50 | 1,27 |
| | $G_2(\text{R})$ | | 0,24 | 0,21 | 0,26 | 0,07 | 2,7 | | |
| | $G(\text{RJ})$ | 0,08 | 0,24 | 0,22 | 0,23 | 0,04 | 1,8 | 0,42 | 1,41 |
| -40°C | $G_1(\text{R})$ | 0,11 | 0,25 | 0,21 | 0,25 | 0,04 | 2,1 | 0,49 | 1,59 |
| | $G_2(\text{R})$ | | 0,25 | 0,21 | 0,29 | 0,06 | 3,1 | | |
| | $G(\text{RJ})$ | 0,08 | 0,22 | 0,23 | 0,23 | 0,05 | 2,1 | 0,47 | 1,65 |
| 0°C | $G_1(\text{R})$ | 0,12 | 0,25 | 0,24 | 0,29 | 0,03 | 2,5 | 0,42 | 2,06 |
| | $G_2(\text{R})$ | | 0,25 | 0,24 | 0,32 | 0,07 | 3,6 | | |
| | $G(\text{RJ})$ | 0,08 | 0,24 | 0,26 | 0,26 | 0,05 | 2,5 | 0,52 | 1,98 |
| 60°C | $G_1(\text{R})$ | 0,14 | 0,28 | 0,35 | 0,37 | 0,04 | 3,0 | 0,28 | 2,76 |
| | $G_2(\text{R})$ | | 0,32 | 0,40 | 0,41 | 0,08 | 4,2 | | |
| | $G(\text{RJ})$ | 0,10 | 0,33 | 0,38 | 0,36 | 0,06 | 3,2 | 0,57 | 2,64 |
| 120°C | $G_1(\text{R})$ | 0,14 | 0,39 | 0,50 | 0,45 | 0,06 | 3,6 | 0,23 | 3,40 |
| | $G_2(\text{R})$ | | 0,49 | 0,63 | 0,52 | 0,12 | 4,9 | | |
| | $G(\text{RJ})$ | 0,12 | 0,49 | 0,60 | 0,51 | 0,07 | 4,1 | 0,65 | 3,48 |

²²⁾ Dieser Befund wird durch weitergehende Untersuchungen von R. BARKER (pers. Mitteilung) bestätigt.

peratur zu. Ein Teil dieser Zunahme kann darauf zurückgeführt werden, dass mit steigender Temperatur die Anlagerung der Alkylradikale an Olefin wesentlich wird, was sich aber beispielsweise für Methyl in einem negativen Temperaturkoeffizienten äussern sollte; die Zunahme von $G(\text{CH}_3)$ ist auch kleiner als diejenige für die anderen niedermolekularen Radikale. Wieweit eine effektive Erhöhung der Radikalausbeute mit steigender Temperatur oder eine virtuelle Erhöhung infolge Verringerung der Rekombination innerhalb des Reaktionskäfigs wirksam ist, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht entschieden werden. Besonders schwierig, für ein Verständnis der Radiolyse aber wesentlich, scheint uns die Erklärung der Temperaturabhängigkeit von $G(\text{H}_2)$.

$G(\text{Äthyl})$ ist gleich gross wie $G(\text{Butyl})$, was für eine einfache C-C-Spaltung als Primärreaktion postuliert werden muss. Dies trifft nicht zu für das Paar Methyl-Pentyl. Es scheint, dass ein Teil der Methylradikale durch die Reaktion



gebildet wird, wobei der Stern * sowohl einen angeregten Zustand wie auch eine Ladung bedeuten kann. Bei tiefen Temperaturen stimmen für die niedermolekularen Radikale die verschiedenen berechneten G -Werte überein. Eine Disproportionierung scheint demzufolge kaum in dem von HARDWICK postulierten Ausmasse stattzufinden. Bei höherer Temperatur stimmt $G(\text{RJ})$ besser mit $G_2(\text{R})$ als mit $G_1(\text{R})$ überein.

Das Verhalten der Hexyle ist wesentlich komplexer; die verschiedenen Berechnungsmethoden ergeben verschiedene Resultate. Es ist aber zu beachten, dass der (kleine) Anteil der polymeren Produkte in dieser Zusammenstellung nicht berücksichtigt ist. Mit steigender Temperatur nimmt $G_1(-\text{Hexyl})$ ab, während der entsprechende Wert $G(1-\text{Hexyljodid})$ den gleichen prozentualen Zuwachs zeigt wie der der niedermolekularen Radikale. Ein solches Verhalten entspricht dem Auftreten von Abstraktionsreaktionen primärer Radikale unter Bildung sekundärer Hexyle, wie dies auch durch den Temperaturgang der entsprechenden G -Werte dieser Radikale belegt wird. Bei 120° Bestrahlungstemperatur wird der Anteil an Polymeren bereits so gross, dass einer Analyse, die nur auf den Dimeren beruht, keine Bedeutung beigemessen werden kann.

VON HOLROYD & KLEIN²³⁾ wurde für zwei Temperaturen eine Radikalverteilung gemessen, die im Mittel ca. 50% höhere G -Werte ergibt. Da diese Bestimmungen nach einer andern Methode (Abfangen der Radikale mit Äthylen) durchgeführt wurde, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob dieser Unterschied auf die sehr viel grössere Strahlungsintensität zurückgeführt werden kann.

4.3. *Molekulare Produkte.* Die Hälfte des Wasserstoffs und ein Grossteil der niedermolekularen Produkte und Hexene werden offenbar nicht über Radikalreaktionen gebildet, da sie von Jod nicht abgefangen werden und keinen Gang mit der Temperatur zeigen. Für gasförmiges Hexan wurde von FUTRELL gezeigt⁵⁾, dass sich die Verteilung der niedermolekularen Produkte aus der massenspektrometrischen Fragmentierung des Hexans berechnen lässt, m. a. W. dass die Fragmentierung des Hexans auf eine Ionenreaktion zurückgeführt werden kann. Wir sehen keinen Grund, diesen Befund nicht ebenfalls auf das flüssige Hexan zu übertragen, wobei offensteht, wie die Reaktionsfolge vom Hexan-Ion bis zum niedermolekularen Paraffin,

²³⁾ R. H. HOLROYD & G. W. KLEIN, J. Amer. chem. Soc. 84, 4000 (1962).

bzw. Olefin abläuft. Die Dimeren zeigen einen starken Gang mit der Temperatur, der möglicherweise auf eine Kombination zweier Hexyle innerhalb der Spur des ionisierenden Teilchens zurückgeführt werden kann.

VON KEVAN & LIBBY¹³⁾ wurde die Annahme vorgeschlagen, dass sich Dodecan über eine Ionenreaktion bildet. Der Grund für diese Annahme ist, dass eine Reihe von Radikalfängern, darunter auch Jod, den *G*-Wert von Dodecan bei tiefen Temperaturen nicht reduzieren. Dieser Befund widerspricht unsern Resultaten. Da das Ionensignal $(M+1)^+$ (M^+ = Molekularion) für höhere Parafine im Massenspektrometer nie zu beobachten ist, glauben wir nicht an einen wesentlichen Beitrag dieser (thermodynamisch unwahrscheinlichen) Reaktion.

4.4. *Materialbalance.* Von HARDWICK¹⁰⁾ wurde der Versuch einer detaillierten Materialbilanz unternommen, die grössenordnungsmässig aufgeht. Seine *G*-Werte sind jedoch bei hohen Dosen bestimmt worden, so dass Sekundärreaktionen bereits eine wesentliche Rolle spielen. Ferner musste er eine Reihe von Annahmen machen (z. B. Verhältnis Disproportionierung/Kombination = 2), die nicht mit den Erfahrungen in Übereinklang stehen. Zu guter letzt lieferte sie absolut keine Erklärung für den Temperaturgang der Radiolyse. Wir glauben daher, dass diese Übereinstimmung seiner Zusammenstellung zufälligen Charakter hat. Unsere Resultate ergeben, dass bei -78° die Materialbilanz wohl aufgeht, dass aber bei höheren Temperaturen mehr Wasserstoff entwickelt wird, als mit den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Produkten (bis zu den Dimeren) erklärbar ist. Ferner wird durch Jod die Gesamtzersetzung um ungefähr den Betrag herabgesetzt, um den die Hexene reduziert werden. Angesichts der Unsicherheit, die mit den Jodiden noch besteht, darf dieser Beziehung nicht zuviel Bedeutung beigemessen werden.

4.5. *Übersicht.* Die vorhergehenden Ausführungen zeigen, dass bei der Radiolyse von Hexan ein radikalischer und ein molekularer Anteil der Reaktionsmechanismen unterschieden werden kann. Der grössere Teil der niedermolekularen Produkte wird über einen molekularen Mechanismus gebildet, dessen *G*-Wert mit 1,1 von der Temperatur unabhängig ist. Zwei Drittel davon entfallen auf Paraffine, ein Drittel auf Olefine, wobei letzterer Wert eine untere Grenze darstellt. Ein Teil der korrespondierenden Olefine (Hexene) wird ebenfalls über einen molekularen Mechanismus gebildet, der evtl. über einen Zwischenzustand führt, der von Jod teilweise abgefangen werden kann.

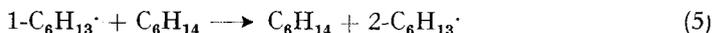
Der überwiegende Teil des Reaktionsgeschehens entfällt auf Radikalreaktionen. Bei tiefer Temperatur ist (ausser für Wasserstoffatome) nur die Kombination und evtl. die Disproportionierung der Radikale zu beobachten; bei höherer Temperatur tritt die Wasserstoffabstraktion durch Alkylradikale in Konkurrenz. Mit steigender Temperatur nimmt der *G*-Wert der Radikale zu, ihre Verteilung auf primär entstandene Radikale ist aber unabhängig von der Temperatur. Dies zeigt sich beispielsweise am Fall der isomeren Hexylradikale, deren prozentuale Verteilung in Tab. 6 zusammengestellt ist. Zu ihrer Bestimmung stehen verschiedene Wege offen: Die sechs isomeren Dimere entstehen durch statistische Kombination, es lässt sich demzufolge eine Radikalverteilung ausrechnen, die ungefähr der homogenen Gleichgewichtsverteilung in Lösung entspricht²⁴⁾, d. h. mit steigender Temperatur nimmt

²⁴⁾ Eine solche Verteilung lässt sich wahrscheinlich auch bei der durch Hg katalysierten photochemischen Zersetzung von Hexan beobachten; vgl. R. R. KUNTZ & G. J. MAINS, J. Amer. chem. Soc. 85, 2219 (1963).

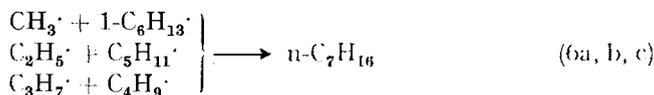
Tabelle 6. *Prozentuale Isomerenverteilung der Hexylradikale*

| Berechnet aus | – 78°C | | | 25°C | | | 150°C | | |
|-------------------------------|--------|----|----|------|----|----|-------|----|----|
| | 1– | 2– | 3– | 1– | 2– | 3– | 1– | 2– | 3– |
| Dimeren | 28 | 41 | 31 | 15 | 49 | 36 | 9 | 56 | 35 |
| Heptane | 51 | 27 | 22 | 46 | 30 | 24 | 50 | 29 | 21 |
| Intermediären Produkte, korr. | 24 | 41 | 35 | 21 | 44 | 35 | 24 | 40 | 35 |

der Anteil der 1-Hexyle ab, da diese durch Abstraktion verschwinden. Interessanterweise entstehen bei dieser Reaktion vorwiegend 2-Hexyle:



Die primäre Verteilung der Hexylradikale lässt sich aus den intermediären Verbindungen berechnen, wobei aber gewisse Korrekturen notwendig sind, wie Heptan als Beispiel in Tab. 6 zeigt. Heptan wird auf drei Arten gebildet:



Für Heptan machen die beiden letzten Reaktionen relativ viel aus, was sich in einem grossen «prozentualen Anteil» von 1-Hexyl äussert, der aber unabhängig von der Temperatur ist. Wird für die Kombination der niedermolekularen Radikale korrigiert, so erhält man die Verteilung der letzten Zeile dieser Tabelle. Diese Werte sind unabhängig von der Temperatur, obwohl sich der *G*-Wert stark ändert. Die intermediären Produkte können offenbar als innere Radikalfänger für die primäre Radikalverteilung angesehen werden, da sie in unmittelbarer Nähe des Primäraktes gebildet werden. Diese Tatsache erlaubt, für Hexan eine Wahrscheinlichkeit für einen radikalischen Bindungsbruch zu berechnen. Für die einzelnen Bindungen bestehen die folgenden Wahrscheinlichkeiten für einen radikalischen Bruch bei der Radiolyse:

| | | |
|-------------------|------------------|-------------|
| C1–H | 3,2% pro Bindung | Total 19,0% |
| C1–C ₂ | 1,2% „ „ | „ 2,5% |
| C2–H | 8,7% „ „ | „ 34,8% |
| C2–C ₃ | 4,8% „ „ | „ 9,7% |
| C3–H | 7,2% „ „ | „ 29,0% |
| C3–C ₄ | 5,0% „ „ | „ 5,0% |

d. h. mit $17,2 \pm 0,6\%$ Wahrscheinlichkeit wird eine C–C-Bindung radikalisch gebrochen. Für die molekularen Prozesse lässt sich keine so saubere Verteilung berechnen, da sich die Produkte mit einem, bzw. fünf C-Atomen nicht ergänzen. Werden die Verbindungen mit fünf C-Atomen als signifikant angenommen, so ergibt sich für molekulare Prozesse die folgende Verteilung:

| | |
|-------------------|-----------------|
| C1–C ₂ | 10% pro Bindung |
| C2–C ₃ | 25% „ „ |
| C3–C ₄ | 30% „ „ |

Herrn Prof. Dr. H. GÜNTARD danken wir für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit, wie auch Frl. S. VILLIGER, Frau K. JOHANSEN und Herrn W. BLUM für zahlreiche experimentelle Mithilfe. Diese Arbeit wurde von der Schweizerischen KOMMISSION FÜR ATOMWISSENSCHAFT (Projekt A 151) unterstützt, was wir auch hier bestens verdanken möchten.

SUMMARY

The radiolysis of hexane has been examined as a function of temperature and dose. Iodine has been used as scavenger to distinguish between radical and molecular reactions. The G -values of the latter are independent of temperature, whereas the sum of the products derived from radical reactions increases with temperature. This means that the overall decomposition of hexane has a positive temperature coefficient. A temperature independent probability for primary bond fission forming either radicals or molecular products has been calculated.

Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

311. Strahlungsschemie der Kohlenwasserstoffe

8. Mitteilung¹⁾

Olefine in Hexan

von **Hans Widmer** und **Tino Gäumann**

(2. X. 63)

1. Einleitung. — In der vorhergehenden Mitteilung berichteten wir über die Radiolyse von Hexan, wobei mit Hilfe von Jod als Radikalfänger versucht wurde, das Reaktionsgeschehen in radikalische und molekulare Prozesse zu unterteilen. Bei der Radiolyse von Hexan werden zweifelsohne thermische Wasserstoffatome gebildet, die sich in der Folge an Olefine anlagern können. Dies wurde in sehr expliziter Weise von HARDWICK gezeigt²⁾. Die Verifizierung dieses Tatbestandes erfolgte bisher in der Weise, dass die Reduktion von $G(H_2)$ oder der Radikalfängerkonzentration bestimmt wurde. Die sehr grosse Dosisabhängigkeit der Dimeren- und Hexenbildung bei der Radiolyse von Hexan führte uns zur Idee, das Verhalten der Olefine in Hexan bei Bestrahlung näher zu untersuchen. Wenn die Auffassung radikalischer Reaktionen bei der Radiolyse von Hexan richtig ist, so müssen Anlagerungsprodukte von thermischen Wasserstoffatomen und Alkylradikalen auftreten, die das Produktspektrum der Radiolyse ändern. Mehr als an einer quantitativen Messung war uns im Rahmen dieser Arbeit an einer qualitativen Untersuchung gelegen, ob sich diese Reaktionen wirklich abspielen. Bezüglich der Olefine beschränkten wir uns auf zwei Hexene und ein Octen. Erstere sollten durch H-Einfang in vermehrtem Masse ein spezifisches Hexylisomeres ergeben, letzteres ergibt ein Konkurrenzradikal, dessen Kombination mit Hexyl, d. h. den Radikalen, die bei der Radiolyse von Hexan in grösster Konzentration vorliegen, Produkte ergibt, die ausserhalb des Dimerenbereichs von Hexan liegen.

2. Experimentelles. — Die Art der Bestrahlungen und die gas-chromatographischen Daten sind dieselben, wie sie in früheren Arbeiten dieser Reihe beschrieben wurden. Pro Temperatur und Olefinkonzentration wurden im Dosisbereich 0,1–30 Mrad jeweils ca. 20 Dosen untersucht. Als

¹⁾ 7. Mitteilung: *Helv.* **46**, 2766 (1963).

²⁾ T. J. HARDWICK, *J. phys. Chemistry* **65**, 101 (1961); **66**, 117, 291 (1962).