

32. Strahlungsschemie der Kohlenwasserstoffe

11. Mitteilung¹⁾

Toluol- α -d₃

von Jürg Hoigné und Tino Gäumann

(30. XI. 63)

1. Einleitung. – Die Deuterierung der Methylgruppe des Toluols verändert die strahlungsschemischen Eigenschaften dieser Verbindung wesentlich. INGALLS [1]²⁾ stellte fest, dass γ -Strahlen in Toluol- α -d₃ nur 60% derjenigen Gasmenge erzeugten, die in leichtem Toluol gemessen wird. Das radiolytisch gebildete Gas enthält ca. 94% Wasserstoff bzw. Deuterium. Ein grosser Anteil davon lässt sich auf die Bildung über intermolekulare Prozesse zurückführen, an denen Wasserstoffatome der Benzylgruppe teilhaben. Somit muss sich die stabilisierende Wirkung der Deuterierung mindestens in demjenigen Teil der Produktbildung reflektieren, der aus einem Reaktionssystem freier Radikale hervorgeht.

Messungen der veränderten Dimerenbildungen geben im Zusammenhang mit den Arbeiten, die an leichtem Toluol durchgeführt wurden [2], einen erweiterten Einblick in dieses Reaktionssystem und sollen im folgenden kurz beschrieben werden.

2. Experimentelles. – 21. Toluol- α -d₃ wurde durch Umsetzung von α -Trichlortoluol mit schwerer Essigsäure über Zinkstaub nach RENAUD & LEITCH [3] hergestellt. Die Essigsäure ging aus Acetylchlorid, das zuvor in Dimethylanilin gereinigt wurde, und schwerem Wasser hervor. Das Toluol wurde nach einer Vordestillation an einer PODBIELNIAK-Kolonnen (ca. 25 theor. Böden) fraktioniert. Die 2/3 umfassenden Mittelfractionen zeigen im Gas-Chromatographen (DC 710-Kolonnen, Flammenionisationsdetektor) weniger als 0,1⁰/₁₀₀ Verunreinigungen, die vor Toluol eluiert werden, und weniger als 0,1⁰/₁₀₀ Substanzen, die im Retentionsgebiet der Xylole und des Äthylbenzols liegen. Das Massenspektrum gab keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein kleiner Mengen von Halogenverbindungen. Der Deuteriumgehalt war 96% (90% d₃-10% d₂-0,3% d₁- und 0,0% d₀-Toluol).

22. Die *Bestrahlungen* wurden mit γ -Strahlen einer ⁶⁰Co-Quelle, wie in der 5. Mitteilung beschrieben, durchgeführt. Die Dosis betrug 25 Mrad, die Dosisleistung 0,9 Mrad/Std. Die entgasten und getrockneten Lösungen befanden sich in Pyrex-Ampullen von 4 mm i. D., die mit einem *break seal* versehen waren.

23. *Produktanalyse.* Die Bestimmung der radiolytisch gebildeten Gase ist in der 9. Mitteilung [4] angegeben. Das Verhältnis H₂/HD/D₂ wurde massenspektrometrisch bestimmt. Die Analysen der Dimeren und Polymeren sind zusammen mit den Messungen der 10. Mitteilung durchgeführt worden, und die Messresultate sind relativ auf die dort erhaltenen Ergebnisse bezogen. Da die Deuterierung z. T. eine sehr stark veränderte Produktenbildung bewirkt, sind in den Produkt-Spektren der Gas-Chromatographie andere Substanzüberlagerungen zu erwarten. Zudem werden durch die Deuterierung die Retentionsindices [5] gegenüber denjenigen der protonierten Verbindungen z. T. etwas verschoben.

3. Resultate. – In der Tabelle ist die Produktenbildung mit derjenigen, die aus leichtem Toluol hervorgeht, verglichen. Die Gesamtumsetzung des Toluols, für die die Polymerenbildung ein Mass sein dürfte, wird durch die Deuterierung der Seitenkette

¹⁾ 10. Mitteilung: Helv. 47, 246 (1964).

²⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 263.

kaum beeinflusst. Wesentlich tritt jedoch die veränderte Bildung der Primärteilchen bei den Dimerbildungen in Erscheinung: das Bibenzyl fällt auf $1/6$ und das Benzyltoluol auf $1/2$ des Wertes des leichten Toluols. Die Erzeugung der Bitolyly steigt für die verschiedenen Isomeren unterschiedlich auf 160 bis 260% an. Da das Spektrum im Gebiet des *o*, *o'*-Bitolyly überlagert ist, kann für diese Verbindung nur ein Maximalwert angegeben werden.

Die Bildung der Dimeren als Funktion der Temperatur

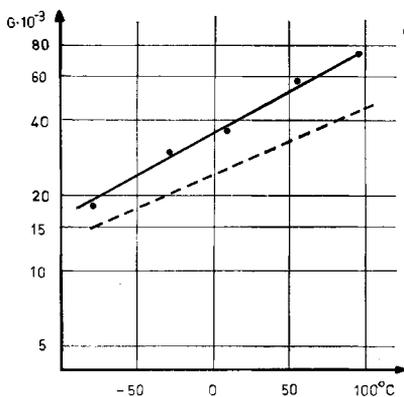


Fig. a) $G(\text{Bitolyly})$

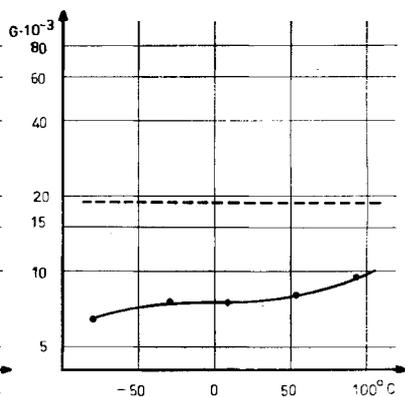


Fig. b) $G(\text{Benzyltoluol})$

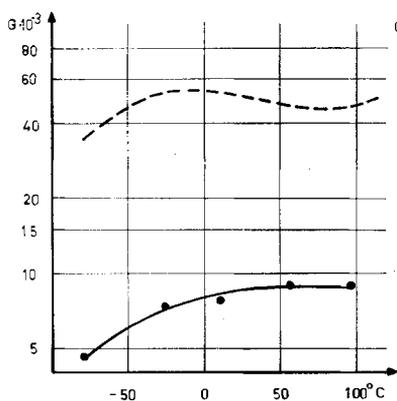


Fig. c) $G(\text{Bibenzyl})$

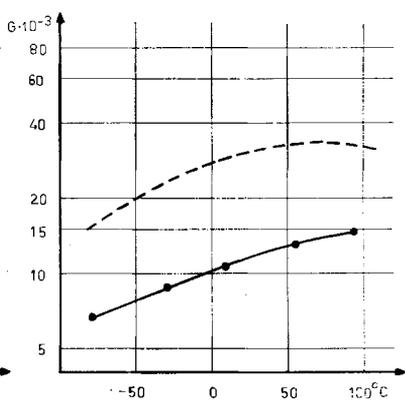


Fig. d) $G(\text{Benzyl-dihydrotoluol})$

In den Figuren a–d sind die Dimerbildungen als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Messresultate wurden an je einer einzelnen Probe erhalten und haben einen entsprechend grossen Messfehler von $\pm 15\%$. Die aus den Kurven der 5. Mitteilung herausgelesenen 25 Mrad-Werte für leichtes Toluol sind als Vergleichskurven markiert.

Die Menge der gebildeten Gase, die bei -198° flüchtig sind, geht durch die Deuterierung auf 60% zurück. Der Wasserstoff enthält 28% H_2 , 50% HD und 22% D_2 ; das Verhältnis verändert sich von -80° bis $+95^\circ$ kaum. (Da diese Messungen an wenig

Substanz und bei möglichst tiefen Strahlendosen durchgeführt wurden, ist ein Messfehler von $\pm 10\%$ der Prozentwerte zuzulassen.)

4. Diskussion. – Die geringere Gasbildung und das Verhältnis von $H_2/HD/D_2$ in Toluol- α - d_3 ist in guter Übereinstimmung mit den von INGALLS publizierten Werten. Sie wurden von ihm bereits eingehend diskutiert [1] [6].

Die Bibenzylbildung ist ein Maßstab für die Benzylradikalkonzentration, die im stationären Zustand während der Bestrahlung vorliegt: eine Abnahme der Kombinationsreaktion auf 17% wird durch eine Abnahme der Benzylradikalkonzentration auf 41% erklärt³⁾. Die Ursache dieser verminderten Konzentration kann eine schwächere Zersetzung der Methylgruppe (1)⁴⁾, eine verminderte Wahrscheinlichkeit für eine intermolekulare Wasserstoffübertragung von Toluol auf ein reaktives Radikal (2) oder eine stärker ins Gewicht fallende Reaktion mit substituierten Cyclohexadienylradikalen sein. Da mit der Abnahme des Benzyls jedoch gleichzeitig auch die Wasserstoffbildung abnimmt, geben wir der erstgenannten Hypothese den Vorzug. Die Auswirkung der Deuterierung auf die Benzylbildung lässt sich nicht mit einem bestimmten Isotopieeffekt in Beziehung bringen, solange die Art der angeregten Zustände, die hier zur Dissoziation führen, nicht bekannt ist. Insbesondere ist die Übereinstimmung mit einem Isotopieeffekt, wie er für eine thermische Zersetzung erwartet wird [7], eventuell nur zufällig. Die Zersetzung kann hier auch nicht mit massenspektrometrischen Daten verglichen werden, da dort das Wasserstoffatom unter Bildung des Tropyliumions abgespalten wird [8].

Parallel mit der Abnahme der Benzylradikalkonzentration fällt die Bildung des Benzyltoluols auf 40% . Am einfachsten lässt sich diese Übereinstimmung dann erklären, wenn man die Bildung dieser Verbindung in der *spur*¹⁾ auf eine Reaktion von Radikalen zurückführt. Die genaue quantitative Übereinstimmung mit der veränderten Benzylkonzentration bei 8° ist jedoch vorläufig als zufällig zu betrachten: Ein Teil des Benzyls, das über die Reaktion (2) entsteht, kann sich noch ausserhalb der *spur* bilden. Gleichzeitig nimmt jedoch die Erzeugung von Tolyradikalen bei der Deuterierung etwas zu.

Das Verhältnis der Produktbildungen in schwerem Toluol zu derjenigen in leichtem Toluol bei 8° und 25 Mrad

Produkt	Polymere	G(Gas)	$G(H_2 + \frac{1}{2} HD)$	Dibenzyl	Benzyltoluol
Verhältnis	0,9	0,60	0,074	0,17	0,40
Produkt	<i>o, o'</i> - Bitolyl	<i>o, m'</i> - Bitolyl	<i>o, p'</i> - Bitolyl	<i>m, m'</i> -, <i>m, p'</i> - u. <i>p, p'</i> -Bitolyl	Benzyl-dihydro- toluol
Verhältnis	1,6	2,4	2,6	1,6	0,39

³⁾ Diese Schlussfolgerung beruht auf den Annahmen, dass Bibenzyl hauptsächlich ausserhalb von *spurs* über eine Reaktion 2. Ordnung in bezug auf Benzylradikale gebildet wird und dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für Benzyl- α - d_2 gleich derjenigen für Benzyl- α - d_0 ist. Frühere Arbeiten zeigten, dass bei diesen Strahlendosen nur wenig Bibenzyl durch Sekundärreaktionen verbraucht wird.

⁴⁾ Die Nummern der Reaktionen beziehen sich auf die Schemata, die in der vorgängigen Mitteilung (S. 247) und in der 5. Mitteilung aufgezeichnet wurden.

Die vermehrte Bildung von Bitolyl lässt sich z.B. durch eine Erhöhung der primären Tolylybildung erklären. Bemerkenswert ist, dass die *o, o'*-Verbindung, die bereits im Fall des protonierten Toluols in unerwartet kleinen Mengen auftritt, nun einen noch kleineren Anteil der Bitolylye ausmacht.

Die Abnahme der Bildung von Wasserstoffatomen und die kleinere Benzylkonzentration wird auch in der Benzyl-dihydro-toluolbildung reflektiert.

Der kleine Rückgang der Polymerenbildung könnte mit der veränderten Benzylbildung erklärt werden. Da jedoch das Bibenzyl nur ca. 10% der Polymeren ausmacht, ist ein solcher Vergleich mit einem grossen Fehler behaftet.

Herrn Prof. Dr. H. GÜNTARD danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. J. SEIBL möchten wir auch an dieser Stelle für die massenspektrometrischen Bestimmungen danken. Wir danken der KOMMISSION FÜR ATOMWISSENSCHAFT (Projekt A 151) und dem SCHWEIZ. NATIONALFONDS (Projekt 2712) für die Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY

The products produced by γ -rays in liquid toluene- α - d_3 are compared with those measured in toluene- α - d_0 . The overall polymer-formation is hardly affected by the deuteration but the yield of the individual dimeric compounds is characterised by the fact that the formation of the benzyl radicals becomes about 40% of the value in protonated toluene. This results in a benzyl formation of 17%, a benzyl-toluene formation of 40% and an increased yield of all the bitolylys as compared with the values found for toluene- α - d_0 .

Physikalisch-Chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. B. INGALLS, *J. physic. Chem.* **65**, 1605 (1961).
 - [2] J. HOIGNÉ, W. G. BURNS, W. R. MARSH & T. GÄUMANN, *Helv.* **47**, 247 (1964); J. HOIGNÉ & T. GÄUMANN, *Helv.* **46**, 365 (1963) und frühere Arbeiten dieser Reihe.
 - [3] R. RENAUD & L. C. LEITCH, *Canad. Journ. Chem.* **34**, 98 (1956).
 - [4] T. GÄUMANN, *Helv.* **46**, 2783 (1963).
 - [5] J. HOIGNÉ, H. WIDMER & T. GÄUMANN, *J. Chromat.* **4**, 453 (1963).
 - [6] R. B. INGALLS, P. SPIEGLER & A. NORMAN, *Publ. in Vorb.*
 - [7] Vgl. z. B. L. MELANDER, *Isotope Effects on Reaction Rates*, The Ronald Press Co., New York (1960).
 - [8] P. N. RYLANDER, S. MEYERSON, H. M. GRUBB, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 842 (1957).
-