

- [6] P. S. WHARTON, J. org. Chemistry, *26*, 4781 (1961).  
 [7] W. G. DAUBEN, R. C. TWEIT & C. MANNERSKANTZ, J. amer. chem. Soc. *76*, 4420 (1954).  
 [8] C. B. C. BOYCE & J. S. WHITEHURST, J. chem. Soc. *1960*, 2680.  
 [9] R. S. CAHN, C. K. INGOLD & V. PRELOG, *Experientia* *12*, 81 (1956).  
 [10] a) V. PRELOG & W. ACKLIN, *Helv.* *39*, 748 (1956); b) B. SERDAREVIĆ, Dissertation ETH 1961; W. ACKLIN, V. PRELOG & B. SERDAREVIĆ, *Helv.* *46*, 2440 (1963).  
 [11] a) H. STETTER & W. DIERICHS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* *85*, 61 (1952); b) H. STETTER & M. COENEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* *87*, 990 (1954).  
 [12] S. SWAMINATHAN & M. S. NEWMAN, *Tetrahedron* *2*, 88 (1958).  
 [13] H. C. BROWN, E. J. MEAD & B. C. SUBBA RAO, J. Amer. chem. Soc. *77*, 6209 (1955).  
 [14] F. SONDEHEIMER & D. ELAD, J. Amer. chem. Soc. *79*, 5542 (1957).  
 [15] E. WEITZ & A. SCHEFFER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* *54*, 2327 (1921).  
 [16] a) PL. A. PLATTNER, H. HEUSSER & A. B. KULKARNI, *Helv.* *31*, 1822 (1948); b) H. J. RINGOLD, E. BATRES, O. MANCERA & G. ROSENKRANZ, J. org. Chemistry *21*, 1432 (1956).  
 [17] P. S. WHARTON & D. H. BOHLEN, J. org. Chemistry *26*, 3615 (1961).  
 [18] a) J. I. MUSER & R. E. RICHARDS, *Proc. chem. Soc.* *1958*, 230; b) J. I. MUSER, J. Amer. chem. Soc. *83*, 1146 (1961); c) J. A. POPE, W. G. SCHNEIDER & H. J. BERNSTEIN, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1959, S. 399.  
 [19] H. B. HENBEST & B. J. LOVELL, J. chem. Soc. *1957*, 1965.  
 [20] a) A. J. BIRCH, J. A. K. QUARTEY & H. SMITH, J. chem. Soc. *1952*, 1768; b) J. D. COCKER & T. G. HALSALL, J. chem. Soc. *1957*, 3441; c) [14]; d) [8]; e) [6].  
 [21] A. C. COPE, PH. T. MOORE & W. R. MOORE, J. Amer. chem. Soc. *81*, 3153 (1959).

## 67. Strahlungskemie der Kohlenwasserstoffe

12. Mitteilung [1]<sup>1)</sup>

### Benzol-Toluol und deuterierte Verbindungen

von Jürg Hoigné und Tino Gäumann

(14. I. 64)

**1. Einleitung.** – Die Radiolyse flüssiger Aromaten lässt sich mit Radikalreaktionen, von denen sich ein Teil in inhomogenen Reaktionsbezirken (*spots*) abspielen können, und mit der Annahme primär gebildeter Übergangskomplexe beschreiben [2] [3] [4]. Die vorliegenden Messresultate, die an Mischungen von Benzol mit Toluol und ihren Deuteroverbindungen erhalten wurden, sollen abklären, inwiefern diese Hypothese auch differenzierteren Versuchsbedingungen standhält und inwieweit andere Reaktionsmöglichkeiten ausgeschlossen werden können.

MANION & BURTON [5] haben 1952 das System Benzol/Toluol bezüglich der radiolytischen Bildung von Wasserstoff, Methan, Acetylen und Äthylen untersucht. Die verminderte Abspaltung von Acetylen aus Benzol bei Zusatz von Toluol wurde einer schützenden Wirkung des Toluols zugeschrieben. Die Abweichungen vom reinen Mischungsgesetz konnten mit dem kleineren Ionisationspotential des Toluols (8,8 eV) gegenüber Benzol (9,2 eV) und möglicher Ladungsübertragung erklärt werden.

In der Strahlungskemie sind unimolekulare Molekelabspaltungen bekannt. In Toluol werden nach INGALLS 24% des Wasserstoffs in solchen Reaktionen gebil-

<sup>1)</sup> Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 601.

det [6]. Will man die Analyse der Dimerprodukte als Informationsquelle bezüglich strahlungsschemisch induzierter Prozesse verwenden, so muss festgestellt werden, ob diese Produkte nicht über Reaktionen primär gebildeter Molekeln vom Benzyn-Typus entstehen. Die massenspektrometrische Analyse der Dimeren bezüglich ihres Deuteriumgehaltes gibt hier den notwendigen Aufschluss.

In den vorgängigen Mitteilungen wurden Reaktionen primär gebildeter Ionen auf Grund theoretischer Überlegungen ausser Betracht gelassen. Benzol und Toluol besitzen sehr unterschiedliche Reaktivitäten bezüglich Reaktionen solvatisierter Ionen [7]. Daher können Versuche an Benzol/Toluol-Mischreihen Auskunft geben, ob bei der Strahlungschemie einfacher aromatischer Flüssigkeiten Reaktionen solcher Ionen ausgeschlossen werden dürfen. Die Deuterierung von Aromaten bewirkt eine veränderte Wahrscheinlichkeit für die spezifische Abspaltung von Deuterium und auch von Wasserstoff [8]. Die Auswirkung eines solchen Isotopieeffektes auf die strahlungsschemisch erzeugte Produktbildung in Toluol- $\alpha$ - $d_3$  ist sehr gross. Mischreihen mit Perdeuterobenzol oder Toluol- $\alpha$ - $d_3$  sollten zeigen, inwiefern in solchen Flüssigkeiten auch intermolekulare Isotopieeffekte auftreten können.

**2. Experimentelles.** – 21. *Substanzen.* Es wurden die in früheren Mitteilungen beschriebenen Substanzen verwendet [1] [2] [9] [10]. Das Benzol- $d_6$  enthielt 99% Deuterium: 95%  $d_6$ , 4%  $d_5$ , 1%  $d_4$ -Verbindung<sup>2)</sup>. Das Toluol- $d_3$  wies im Ansatz A (bzw. B) einen Deuterierungsgrad von 92,5% (bzw. 96%) auf: 85 (87)%  $d_3$ , 11 (11)%  $d_2$ , 1,3 (0,3)%  $d_1$  und 3 (0)%  $d_0$ .

22. *Bestrahlungen.* – Serie a). Elektronen eines VAN-DE-GRAAFF Beschleunigers, 270 Mrad, etwa 40°.

Serie b).  $^{60}\text{Co}$ -Gammacell, 0,9 Mrad/Std., thermostatiert auf 8°, bzw. 100°, 25 Mrad.

Serie c) analog Serie b), 25°, 2–72 Mrad.

Serie d) analog Serie b), jedoch 10-ml-Ampullen, –16°, 100 Mrad.

23. *Produktanalyse.* – 231. Zur Bestimmung des Deuteriumgehaltes der Dimeren, die aus Benzol- $d_0$ /Toluol- $d_3$  und Benzol- $d_6$ /Toluol- $d_0$  erzeugt werden, wurden Proben, die in der Serie d) bestrahlt wurden, hydriert und im Vakuum auf ca. 2% eingeeengt. In der Regel wurden Produkte, die sich aus 3 ml Lösung ergaben, gas-chromatographisch an einer 2-m-Säule mit DC-710-Silikonöl als flüssiger Phase aufgetrennt. Die einzelnen Fraktionen konnten in einem U-förmigen, mit Glasperlen gefüllten und mit Trockeneis gekühlten Röhrchen aufgefangen werden. Die Trennung entsprach ca. 1000 theoretischen Böden. Die einzelnen Fraktionen wurden mit Äther gelöst und in einer Emulphor-0 oder DC-710-Kolonnen mit grösserer Auflösung überprüft. Der Äther wurde abgedampft und das Produkt in einem magnetisch fokussierenden Massenspektrographen bei einer Elektronenenergie von nominell 11 eV analysiert.

232. *Die Polymerbildung der Benzol- $h_6$ /Toluol- $h_3$ -Reihe* wurde mit Proben der Bestrahlungsserie a) wie in Lit. [11] durchgeführt. Die Reihen mit deuterierten Produkten wurden in der Serie b) bestrahlt, und zur Polymerenbestimmung wurde das Lösungsmittel von je 0,2 ml umfassenden Proben bei 8° langsam abdestilliert. Der Rückstand und das Destillat wurden gas-chromatographisch auf Monomeres und Dimeres geprüft.

233. *Die Menge der nicht aromatischen Doppelbindungen G (hydr.)* wurde durch Hydrierung mit RANEY-Nickel gemessen.

234. *Die Dimerprodukte (C-Zahl 12 bis 14).* Die Analyse wurde gas-chromatographisch wie bei den Versuchen der Benzol- und Toluol-Messungen bestimmt. Die Retentionsindices der verschiedenen bicyclischen  $C_{12}$ -,  $C_{13}$ - und  $C_{14}$ -Aromaten liegen in einem relativ kleinen Bereich und überschneiden sich gegenseitig [12]. Um gesicherte Aussagen zu machen, mussten die meisten Messungen wieder an 2 verschiedenen Kolonnenmaterialien und je an rohen, jodierten und hydrierten

<sup>2)</sup> Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Dr. G. DÄNDLIKER, CIBA, für die Überlassung des perdeutero-Benzols bestens danken.

Tabelle 1. Gas-chromatographische Dimerenbestimmung

Produkt	Kolonnenfüllung	
	DC 710	Emulphor O
Biphenyl	B	B/T hydr.
Phenylcyclohexadien	B	
Phenylcyclohexan	—	B/T hydr.
<i>o</i> -Phenyltoluol	—	T/B
<i>m</i> -Phenyltoluol	} T/B } so T $\ll$ B	T/B
<i>p</i> -Phenyltoluol		T/B
Benzylcyclohexan	—	T/B hydr.
<i>o, o'</i> -Bitolyl	T	T/B
<i>o, m'</i> -Bitolyl	T hydr.	T/B
<i>o, p'</i> -Bitolyl	T	T/B
<i>m, m'</i> -Bitolyl	T/B	T/B
<i>m, p'</i> -Bitolyl	T/B	T/B
<i>p, p'</i> -Bitolyl	T/B	T/B
Bibenzyl	T/B	—
2,3-Benzyltoluol	T/B	—
4-Benzyltoluol	—	T/B
Dihydrobenzyltoluol	T/B	—

B: Produkte aus reinem Benzol  
T: Produkte aus reinem Toluol  
B/T: Produkte aus Benzol/Toluol-Gemischen.

Proben des bestrahlten Produktes durchgeführt und verglichen werden. Es wurden Kolonnen mit Emulphor-0 und DC-710 als flüssigen Phasen mit Auflösungen von 2000 bis 6000 theoretischen Böden und Argon-Ionisationsdetektoren verwendet. Nach der Ausarbeitung der Analysenmethode wurden die Bestimmungen an deuterierten Produkten nur an unbehandelten Proben, die weder hydriert noch jodiert waren, durchgeführt. Da sich jedoch im Chromatogramm die deuterierten Verbindungen gegenüber den undeuterierten verschieben und sich auch die relative Bildung der einzelnen Dimerprodukte stark verändert, ergeben sich z. T. neue Piküberlagerungen, und es konnten nicht alle identifizierten Dimerprodukte gemessen werden. Es wurde die Annahme gemacht, dass die Empfindlichkeit des Detektors für deuterierte und für leichte Dimerprodukte gleich sei. Der dadurch erhaltene Fehler darf kleiner als 5% angenommen werden<sup>3)</sup>. Nur relative Bildungswerte wurden bestimmt. Der Eichung wurden die in Lit. [9] und [10] gemessenen *G*-Werte zugrunde gelegt.

Tab. 1 gibt an, an welchen flüssigen Phasen die einzelnen Dimeren gemessen werden konnten.

235. Cyclohexadien-1,3 und -1,4 wurden gas-chromatographisch mit einem Flammenionisationsdetektor an einer 9-m-Kolonnen mit 30-proz. 1,2,3-Tris-(cyanoäthoxy)-propan als flüssiger Phase und einer Auflösung von 6000 theoretischen Böden bestimmt.

236. Die Isotopenbestimmung des Wasserstoffs erfolgte mit Hilfe eines Massenspektrographen.

### 3. Resultate

31. Deuteriumgehalt der Dimeren aus Benzol-*d*<sub>0</sub>/Toluol-*d*<sub>3</sub> und Toluol-*d*<sub>0</sub>/Benzol-*d*<sub>6</sub>-Mischungen (1:1).

311. Biphenyl wurde gleichzeitig mit *o*-Phenyltoluol und *o, o'*-Bitolyl eluiert. Das Biphenyl, das sich in Benzol-*d*<sub>0</sub>/Toluol-*d*<sub>3</sub> bildete, enthielt auf Grund eines Vergleichs mit dem Massenspektrum von reinem Biphenyl 98% *d*<sub>0</sub>- und 2% *d*<sub>1</sub>-Verbindung.

<sup>3)</sup> Für die molekulare Empfindlichkeit von leichtem Biphenyl und Biphenyl-*d*<sub>10</sub> konnte innerhalb einer Fehlergrenze von 5% kein Unterschied festgestellt werden. Damit ist auch das Resultat von JESSE & PLATZMANN [13] des Isotopieeffektes der Ionisation, die durch die Energieübertragung von angeregtem Argon erhalten wurde, in Übereinstimmung.

312. *Benzylbenzol*, aus Benzol- $d_0$ /Toluol- $d_3$ , enthielt 11%  $d_3$ -Verbindung (wahrscheinlich von einer Verunreinigung durch Monomethylbiphenyl herstammend)-62%  $d_2$ -, 18%  $d_1$ - und 9%  $d_0$ -Verbindung. Aus Benzol- $d_6$ /Toluol- $d_0$  ergaben sich andererseits  $\leq 2$  (0) %  $d_6$ -, 87 (96) %  $d_5$ -, 10 (4) %  $d_4$ -, 3 (0) %  $d_3$ - und  $\leq 1$  (0) %  $d_3$ -Verbindung (in Klammern berechnete Werte).

313. *o-Phenyltoluol* wurde mit etwa 30% Biphenyl isoliert. Ein Vergleich mit dem Spektrum einer Eichsubstanz ergibt für Benzol- $d_6$ /Toluol- $d_0$  70%- $d_5$ , 13%- $d_4$ , 8%- $d_0$ , und je einige Prozente von Verbindungen mit  $d_3$ ,  $d_2$  und  $d_1$ .

314. *Bibenzyl und Methyläthylphenylmethan* befinden sich zum grossen Teil in derselben Fraktion. Aus Benzol- $d_6$ /Toluol- $d_0$  wurde kein Produkt mit erhöhtem Deuteriumgehalt gefunden ( $\leq 1\%$ ).

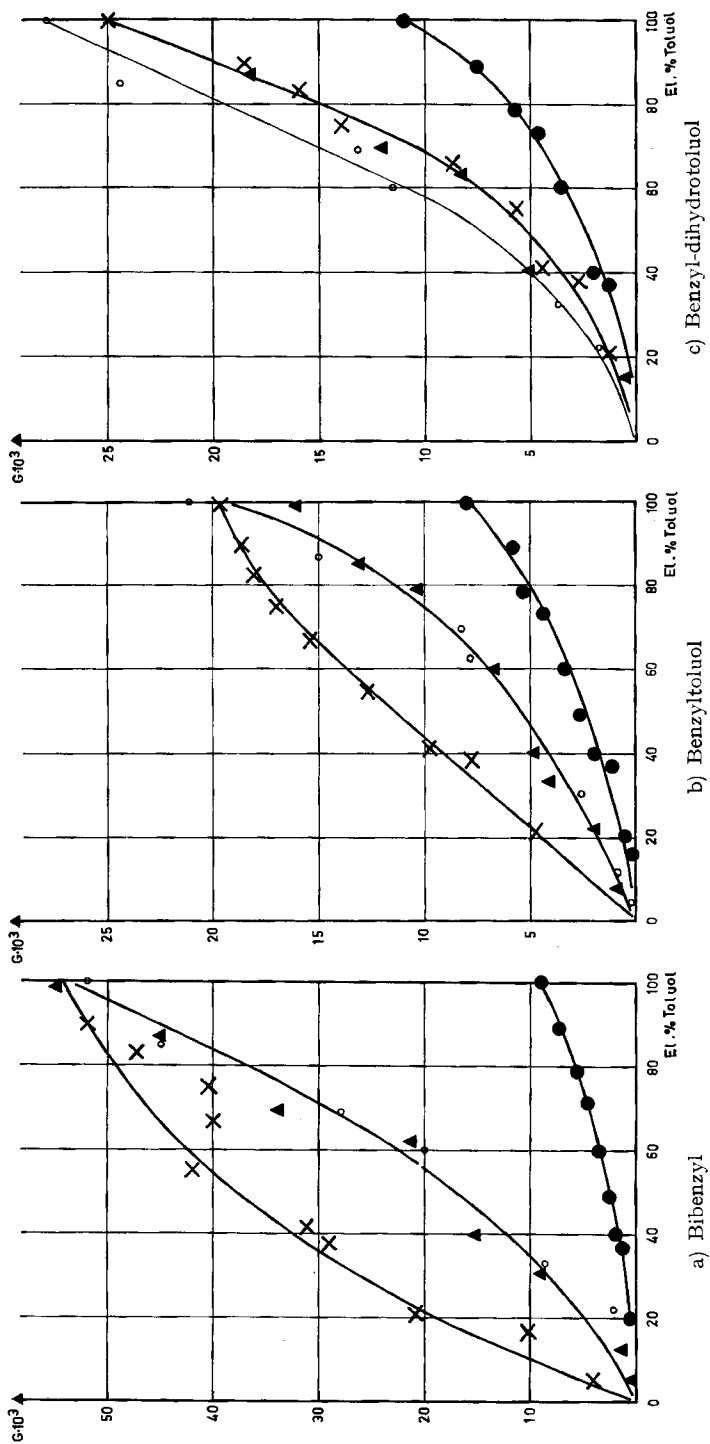
315. Bitolyl aus Benzol- $d_0$ /Toluol- $d_3$  enthielt in der *o, m' | o, p'*-Fraktion ca. 70 (75) %  $d_6$ -, 20 (19) %  $d_5$ -, 4 (3) %  $d_4$ - und 6 (7) %  $d_3$ -Verbindung. Die wenig verunreinigte Fraktion der *m, m' - | m, p' - | p, p'*-Verbindungen ergab 61 (75) %  $d_6$ -, 24 (19) %  $d_5$ -, 8 (3) %  $d_4$ -, 7 (7) %  $d_3$ - und Spuren von  $d_2$ -,  $d_1$ - und  $d_0$ -Verbindung.

**32. Produktbildungen in Benzol/Toluol-Mischreihen.** An Benzol- $d_0$ /Toluol- $d_0$  1:1-Mischungen wurde die *Dosisabhängigkeit* der *G*-Werte zwischen 0 und 72 Mrad für die Bestrahlungs-Serie c) speziell überprüft. Für alle Produkte, namentlich auch für Cyclohexadien, war die Abhängigkeit zwischen 10 und 30 Mrad innerhalb des Messfehlers konstant. In den Bestrahlungsreihen a) und b) wurden die Produktbildungen der nicht deuterierten Mischreihen und in der Serie b) diejenigen aus Benzol- $d_0$ /Toluol- $d_3$  und Benzol- $d_6$ /Toluol- $d_0$  bestimmt.

321. *Die Polymerenbildungen*, die an den Mischreihen Benzol- $d_0$ /Toluol- $d_0$  und Benzol- $d_0$ /Toluol- $d_3$  gemessen wurden, weisen über den gesamten Mischbereich keine wesentlichen Veränderungen auf, so der *G*-Wert auf das mittlere Molekulargewicht der Mischung bezogen wird (*s* der Einzelmessung 5%, bzw. 8%, mit 11 bzw. 13 Messpunkten).

322. *Der Hydrierwert* verändert sich über die Mischreihe nichtdeuterierter Komponenten nicht. Der *G* (hydr.)-Wert beträgt 0,61 (Mittelwert aus 12 Messungen mit *s* der Einzelmessung von 5%).

323. Von den *dimeren Verbindungen* konnten mit den 2 gas-chromatographischen Kolonnen 17 identifizierte Verbindungen (etwa  $\frac{2}{3}$  der Dimerenproduktion) über das halbe Benzol/Toluol-Mischgebiet verfolgt werden. Der Messfehler ist jedoch meist recht gross, für gewisse Verbindungen bis zu 20%, und die Daten erlauben nur einen qualitativen Vergleich. Eine Auswahl der Messresultate ist in Fig. 1a) bis 1h) zusammengestellt. Das Verhältnis von *o*- zu *m*-Phenyltoluol war unabhängig vom Benzol/Toluol-Verhältnis. Es berechnet sich aus den Mengenverhältnissen innerhalb bestimmter Gas-Chromatogramme für Benzol- $d_0$  mit Toluol- $d_0$  zu 1,3 bzw. mit Toluol- $d_3$  zu 1,14 (9 Messpaare, *s* der Einzelmessung 0,1 bzw. 0,04). Das *p*-Phenyltoluol wird an den beiden verwendeten Kolonnen gleichzeitig mit dimeren Toluolverbindungen eluiert. Da jedoch diese letzteren Verbindungen mit sinkendem Toluolgehalt rascher abnehmen als die dimeren Mischprodukte, kann das Phenyltoluol aus Messungen an Lösungen von leichtem Benzol, die weniger als 10% Toluol- $d_0$  oder weniger als 50% Toluol- $d_3$  enthalten, abgeschätzt werden. Das Verhältnis von *meta*/*para*-Verbindung betrug 1,54 bzw. 1,44 (*s* des Einzelvergleichs 0,09).



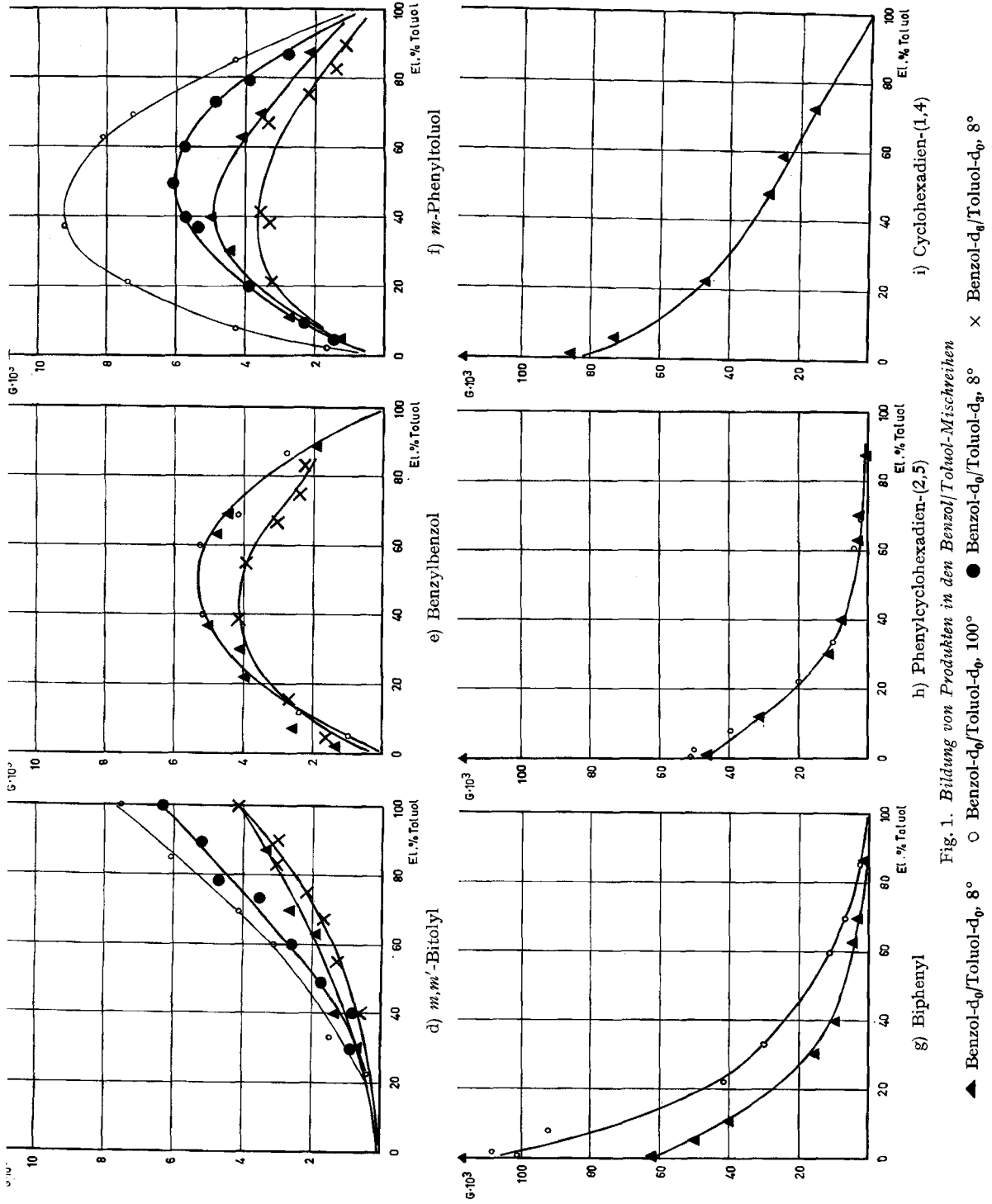


Fig. 1. Bildung von Produkten in den Benzol/Toluol-Mischungen

Die Isomerenverhältnisse der 6 *Bitolye* wurden auf Grund der Verhältnisse innerhalb der Spektren bestimmt. Sie konnten bis zu einem 70-proz. Benzolgehalt verfolgt werden (ausgenommen das *o,o'*-Bitolyl in schwerem Benzol) und zeigten keine Verschiebung mit der Toluolkonzentration (*s* von 5 bis 10%). Die *G*-Werte der sechs Isomeren können daher aus der Bestimmung irgendeines der Vertreter berechnet werden.

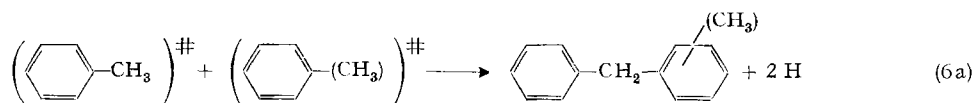
Die Messung des *Phenylcyclohexadiens* ist auf den *G*-Wert in reinem Benzol bezogen, wobei ein auf die Dosis Null extrapolierter Referenzwert zugrunde gelegt wurde.

Im hydrierten Produkt tritt auch *Benzyl-cyclohexan* auf. Diese Verbindung, die aus den radiolytisch gebildeten Benzylcyclohexadienen entsteht, konnte immer als wesentliches Produkt beobachtet werden (50–200% des Diphenylmethans). Die Hydrierungen mit vorhydriertem Platinoxid oder RANEY-Nickel waren in bezug auf diese Verbindung so schlecht reproduzierbar, dass diese Messungen keine quantitativen Folgerungen zulassen.

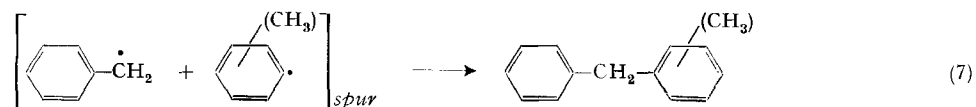
324. Das  $H_2/HD/D_2$ -Verhältnis und der *G*-Wert für  $H [2G(H_2) + G(HD)]$  und  $D [2G(D_2) + G(HD)]$  sind in den Fig. 2 und 3 dargestellt. Es fällt auf, dass in der Benzol- $d_0$ /Toluol- $d_3$ -Reihe die Wasserstoffbildung durch den Zusatz von deuterierten Methylgruppen erhöht wird. In der Benzol- $d_6$ /Toluol- $d_6$ -Mischung steigt die Bildung von Deuterium durch Zusatz von leichtem Toluol anfänglich etwas an.

**4. Diskussion.** – HARTMANN *et al.* haben den Wirkungsquerschnitt von Benzol und Toluol als Funktion der Elektronenenergie von 1,5 bis 49 eV bestimmt und für diese zwei Aromaten eine weitgehende Übereinstimmung gefunden [14]. Wir glauben daher annehmen zu dürfen, dass in Benzol/Toluol-Gemischen die Absorption der Energie für beide Molekelarten gleich ist. Diese Hypothese wird durch den experimentellen Befund gestützt, dass sich auch die totalen strahlungsinduzierten Umsetzungen von Benzol und Toluol, ausgedrückt in der Polymerisation und der Bildung ungesättigter Verbindungen, [*G* (hydr.)], nur wenig unterscheiden.

Die Bildungen der Dimeren und des Wasserstoffs in den Mischreihen bestätigen die an reinem Toluol und Benzol erhaltenen Informationen (*loc. cit.*), wie sie der Aufstellung des Reaktionsschemas zugrunde gelegt wurden. In den vorgängigen Mitteilungen wurde festgehalten, dass das Benzyltoluol über eine Reaktion gebildet wird, die für die Radiolyse spezifisch ist. Auf Grund des LET-Effektes zeigte sich, dass dieses Produkt aus einer Reaktion, die 2. Ordnung bezüglich reaktiver Primärteilchen verläuft, hervorgeht. Die Reaktion ist über 2 angeregte Molekeln:



oder über eine Reaktion von Radikalen in der *spur*:



denkbar.

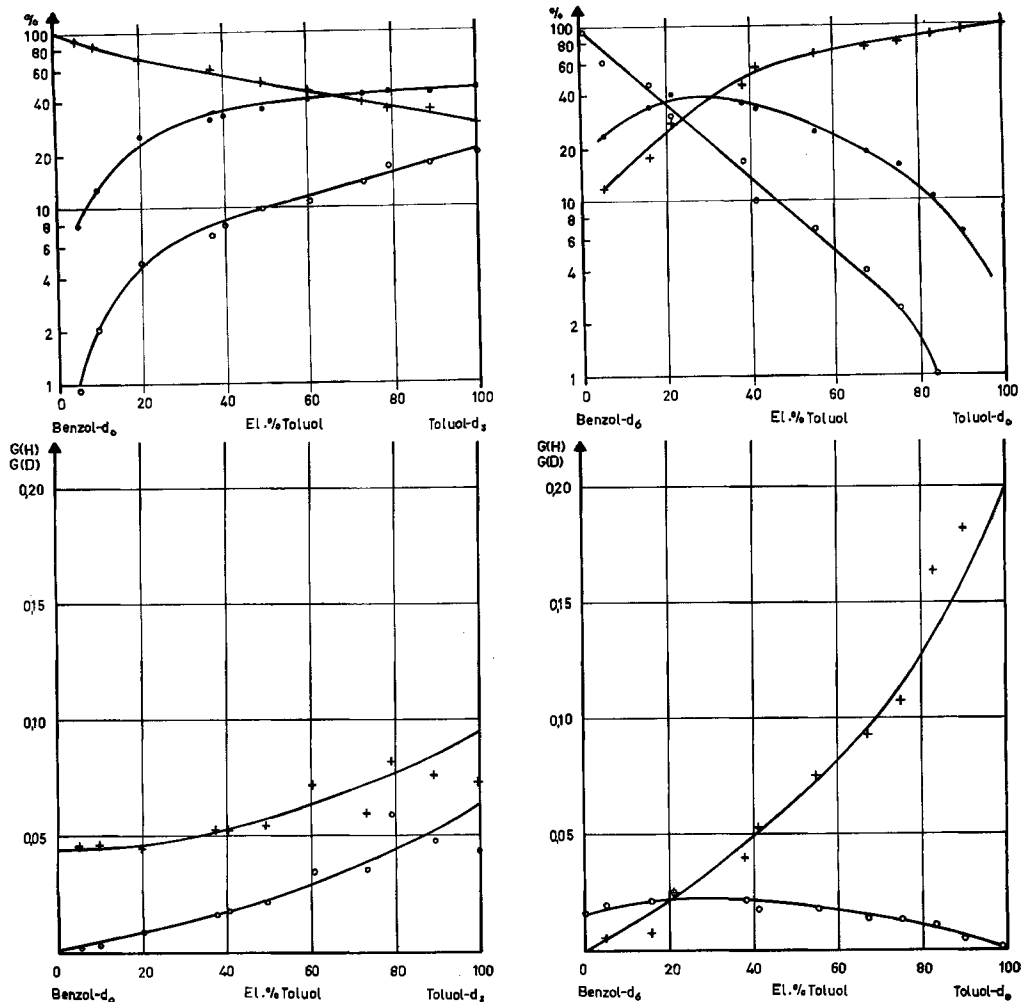


Fig. 2. Bildungswerte für Wasserstoff und Deuterium  
 $G(H) = 2G(H_2) + G(HD)$      $G(D) = 2G(D_2) + G(HD)$

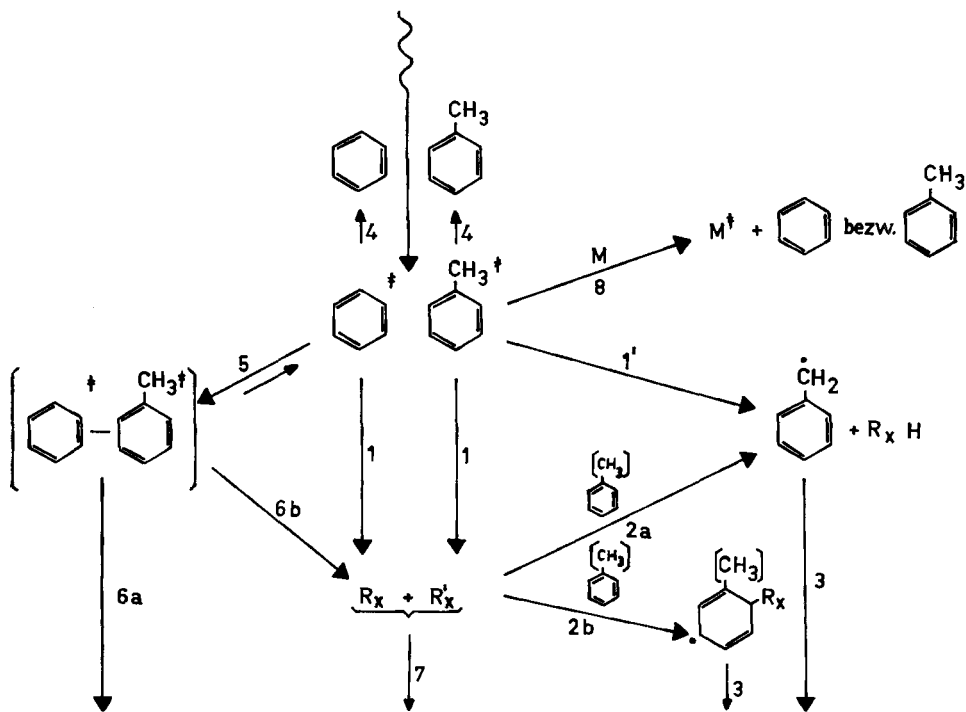
Fig. 3. Isomerenverhältnisse des Wasserstoffes  
 + H<sub>2</sub>    ● HD    ○ D<sub>2</sub>

Wird dem Toluol Benzol zugefügt, so kann sich neben Benzyltoluol auch das dieser Verbindung entsprechende Benzylbenzol (Diphenylmethan) bilden. Die Erzeugung des Benzyltoluols sowie des Benzylbenzols zeigt auch in den Mischreihen keine Temperaturabhängigkeit. Die Annahme, dass die zu dieser Verbindung führende Reaktion keine Konkurrenzreaktion besitzt (die eine zufällig ähnliche Aktivierungsenergie haben müsste), kann nun kaum mehr auf einer nur zufälligen Beobachtung beruhen.

Die Bildung des Benzyltoluols verläuft in den nicht-deutერიerten Gemischen angenähert 2. Ordnung mit der Toluol-Konzentration, und entsprechend wird das



## Reaktionsschema



6a) Produktbildung

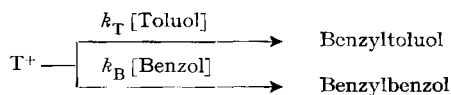
7) Reaktive Radikale,  $R_x$ . (Rekombination und Disproportionierung nur innerhalb der spur.)

2) Reaktionen mit dem Lösungsmittel und Diffusion aus der spur.

3) Kombination und Disproportionierung in der Lösung.

Benzylbenzol proportional dem Konzentrationsprodukt des Benzols und des Toluols gebildet<sup>4)</sup>. Dies zeigt, dass die Reaktion 2. Ordnung bezüglich aromatischer Molekeln verläuft und dass die Reaktion keine Selektivität bezüglich Benzol und Toluol kennt.

Dieses Resultat ist für Reaktionen, bei denen die Ionen im Grundzustand vorliegen, nicht zu erwarten. Die denkbare Reaktion eines Benzylum-Ions (hervorgegangen aus einer Reaktion 6) würde gegenüber Toluol eine bedeutend grössere Reaktivität als gegenüber Benzol besitzen [7]:

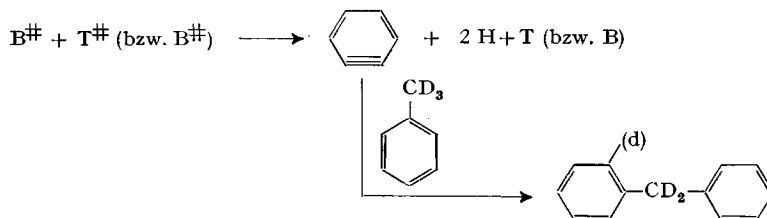


( $k_T [\text{Toluol}] > k_B [\text{Benzol}]$ )

und die Produktbildungen der Mischreihen müssten einen unsymmetrischen Verlauf aufweisen.

<sup>4)</sup> In Fig. 1e) sind die Produkte der Benzylbenzolbildung in leichtem Benzol/Toluol-Gemisch (8 und 100°) durch eine Kurve verbunden, die proportional dem Produkt der Toluol mal der Benzolkonzentration verläuft.

Die massenspektrometrischen Messungen an deuterierten Gemischen schliessen eine Reaktion eines vorgängig gebildeten Benzyns aus:



denn aus den zwei zur Reaktion gelangenden Atomen wird je ein Wasserstoffatom abgespalten, und zwar das eine Wasserstoffatom aus dem aromatischen Ring und das andere aus der Seitenkette. Die Deuterierung der Seitenkette bewirkt in Toluol eine starke Verminderung deren Reaktivität, wie dies in der vorgängigen Mitteilung beschrieben wurde. Bei der Mischung von Toluol- $\alpha$ - $d_3$  mit Benzol wirkt sich dieser Effekt entsprechend auf den *G*-Wert des Benzyltoluols aus. Unerwartet ist jedoch die Feststellung, dass sich diese Verbindung dann vermehrt bildet, wenn das undeuterierte Toluol anstelle mit Benzol- $d_0$  mit Benzol- $d_6$  verdünnt wird (Fig. 1b). In dieser Mischreihe verläuft die Benzyltoluol-Menge nicht mehr quadratisch mit der Toluolkonzentration. Folgende zwei Ursachen sind dafür in Betracht zu ziehen:

a) Die Dimerisation ist eine Folgereaktion, z.B. wird das anschliessend an die primäre C–H-Spaltung [Reaktion (1) oder (6b)] gebildete Wasserstoffatom in der *spur* von einer anderen Molekel ein zweites Wasserstoffatom (Deuterium) abstrahieren. Eine solche Reaktion könnte benachbarte Benzyl- und Aryl-Radikale erzeugen, die sich zu Dimeren kombinieren. Diese Reaktionsmöglichkeit scheint uns jedoch unwahrscheinlich, denn eine Wasserstoffabstraktionsreaktion müsste entweder eine Aktivierungsenergie aufweisen oder dürfte andernfalls kaum zwischen C–H- und C–D-Bindungen unterscheiden<sup>5)</sup>.

b) In der Mischung von deuterierten und protonierten Verbindungen werden die letzteren Molekeln vermehrt gespalten. Da die primäre Energieabsorption durch die Deuterierung jedoch kaum verändert wird, ist die Annahme einer intermolekularen Energieübertragung vom Deuterobenzol auf das Toluol notwendig. Falls sich das Benzyltoluol über eine Radikalrekombination bildet, könnte sich eine solche Energieübertragung innerhalb  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  s und innerhalb etwa 30 Å auf diese Produktbildung auswirken. Eine solche Energieübertragung wäre für die Interpretation der Strahlungschemie von Aromaten von sehr grosser Bedeutung, und diese Möglichkeit muss in weiteren Untersuchungen genauer berücksichtigt werden.

Die Bildung der *Bitolylole* entspricht dem erwarteten Verlauf. Die nicht-quadratische Abnahme mit der Toluolkonzentration kann damit erklärt werden, dass ein Arylradikal gegenüber Toluol eine etwas grössere Reaktivität als gegenüber Benzol besitzt [15]. Ferner könnte die Oxydation des in Reaktion 2b) primär gebildeten Dienylradikals durch die in Toluol gebildeten langlebigen Radikale begünstigt sein.

<sup>5)</sup> Trotz der Abwesenheit einer Aktivierungsenergie darf jedoch die Reaktion von «heissen Wasserstoffatomen» (Atome in elektronisch angeregtem Zustand oder mit erhöhter Translationsenergie) nicht ausgeschlossen werden. Eine unterschiedliche Konkurrenzreaktion des leichten und schweren Benzols könnte in diesem Fall von den verschiedenen Schwingungsfrequenzen herrühren.

Das *Phenyltoluol* kann über die Addition eines Phenyls an ein Toluol oder auch über die Reaktion eines Tolyradikals mit einer Benzolmolekel und anschliessender Disproportionierung (Reaktionen 2b und 3) gebildet werden. Diese Reaktionen erzeugen zusammen eine fast statistische Isomerenverteilung, wie dies aus der Tabelle 2 hervorgeht. Die eine dieser Reaktionen, die Anlagerung von Phenyl an substituiertes

Tabelle 2. Vergleich der Isomerenverhältnisse für die Phenylierung von substituiertem Benzol

	<i>o</i> -Phenyl-	<i>m</i> -Phenyl-	<i>p</i> -Phenyl-
Statistische Werte in %	40	40	20
Radiolyse: Toluol-d <sub>0</sub> in Benzol	44 (66)	34 (19)	22 (14)
Toluol-d <sub>3</sub> in Benzol	40	35	25
Chlorbenzol [16]	40 (54)	36 (31)	24 (15)
Brombenzol [17]	49 (49)	33 (33)	18 (18)

Werte in ( ) beziehen sich auf Phenylierungsreaktionen mit thermisch zersetztem Benzoylperoxid.

Benzol, wurde für die strahlungsschemische Phenylierung von Chlorbenzol [16] und die Phenylierung von Brombenzol [17] bestimmt, und die Isomerenverteilung liegt, ausgenommen für die letztere Verbindung, nahe den Werten, die für eine statistische Substitution erwartet werden. Dieses Resultat erscheint vorläufig zufällig. Dass nicht diejenigen Isomerenverhältnisse gebildet werden, die für Substitutionsreaktionen chemisch erzeugter Radikale bekannt sind, ist in Übereinstimmung mit den strahlungsschemisch erhaltenen Isomerenverteilungen der Bitolye.

Für die Erzeugung des *Wasserstoffs* sind ebenfalls gleichzeitig verschiedene Reaktionswege möglich. Eine Bildung kann über eine unimolekulare Abspaltung, als Folge der Reaktion von zwei angeregten Molekeln (6a), oder über die Bildung eines Wasserstoffatoms (über Reaktion 1 oder 6b) und anschliessender Wasserstoffabstraktionsreaktion (2a) verlaufen. Die Messungen der Gasbildung und des Isotopenverhältnisses zeigen, dass aus schwerem Benzol mehr Deuterium gebildet wird [ $2G(D_2) + G(HD)$ ], wenn Toluol zugegen ist. Ebenfalls nimmt die Bildung des Wasserstoffes aus protonierten Arylringen zu [ $2G(H_2) + G(HD)$ ], wenn deuterierte Methylgruppen im Reaktionssystem vorhanden sind. Die Anlagerungsreaktion eines Wasserstoffatoms an ein Toluol verläuft jedoch rascher als die Anlagerung an eine Benzolmolekel<sup>6)</sup>. Daraus folgt, dass die strahlungsschemisch erzeugten Wasserstoff- und Deuteriumatome von der Methylgruppe Wasserstoff, bzw. Deuterium, abstrahieren können (Reaktion 2a) und dass diese Reaktion bereits bei 8° als wesentliche Konkurrenzreaktion zur Anlagerung (2b) in Erscheinung tritt.

Diese Interpretation stimmt mit den Messergebnissen, die INGALLS an deuterierten Toluolgemischen erhielt, überein.

Herrn Prof. Dr. H. GÜNTHARD danken wir für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit. Frl. S. VILLIGER verdanken wir die Mithilfe bei den Experimenten und Herrn Dr. J. SEIBL die massenspektrometrischen Messungen und die vielen anregenden Diskussionen. Diese Arbeit wurde von der SCHWEIZ. KOMMISSION FÜR ATOMWISSENSCHAFT (Projekt A 151) und dem SCHWEIZ. NATIONALFONDS (Projekt 2712) unterstützt, wofür wir bestens danken möchten.

<sup>6)</sup> Werden die Wasserstoffatome in Hexan von 23° radiolytisch erzeugt, so ist ihre Anlagerungsgeschwindigkeit an Toluol 1,6mal grösser als an Benzol [18].

## SUMMARY

Further information on the radiation chemistry of aromatic liquids has been obtained by a detailed analysis applied mainly to the dimeric products formed by the gamma irradiation of mixtures of benzene/toluene and their deuterio-compounds (benzene-d<sub>6</sub>/toluene-d<sub>0</sub> and benzene-d<sub>6</sub>/toluene-α-d<sub>3</sub>). The diphenylmethane-type of molecules are not formed by a reaction of dehydroaromatic species (benzyne). The different products are generally produced according the expected mixture law when corrections for the competing chemical reactions are allowed for. In the perdeutero-benzene/toluene system however an energy transfer from benzene-d<sub>6</sub> to toluene must be postulated to explain the yields obtained. The isomer distribution of the three phenyltoluenes can be compared with the statistical values.

Physikalisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 11. Mitteilung: J. HOIGNÉ & T. GÄUMANN, *Helv.* **47**, 260 (1964).
  - [2] J. HOIGNÉ, W. G. BURNS, W. R. MARSH & T. GÄUMANN, *Helv.* **47**, 247 (1964).
  - [3] W. G. BURNS, *Trans. Farad. Soc.* **58**, 961 (1962); W. G. BURNS & C. R. V. REED, *ibid.* **59**, 101 (1963).
  - [4] J. G. BURR, *Nucleonics* **19**, No. 10, 49 (1961).
  - [5] J. P. MANION & M. BURTON, *J. physic. Chemistry* **56**, 560 (1952).
  - [6] R. B. INGALLS, *J. physic. Chemistry* **65**, 1605 (1961).
  - [7] W. M. LAUER, G. W. MATSON & G. STEDMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6433 (1958).
  - [8] J. G. BURR, «Isotope Effects Accompanying use of Tritium and Deuterium in the Study of Organic Radiation Chemistry» in: «Tritium in the Physical and Biological Sciences», Band 1, International Atomic Energy Agency, Wien 1962.
  - [9] T. GÄUMANN, *Helv.* **46**, 2873 (1963).
  - [10] J. HOIGNÉ & T. GÄUMANN, *Helv.* **44**, 365 (1963).
  - [11] J. HOIGNÉ & T. GÄUMANN, *Helv.* **44**, 2141 (1961).
  - [12] J. HOIGNÉ, H. WIDMER & T. GÄUMANN, *J. Chromatography* **11**, 459 (1963).
  - [13] W. P. JESSE & R. L. PLATZMANN, *Nature* **195**, 790 (1963).
  - [14] H. HARTMANN, R. VOLPERS & R. EUTERNECK, *Z. physikal. Chem.* **30**, 201 (1961).
  - [15] D. H. HEY, B. W. PENGILLY & G. H. WILLIAMS, *J. chem. Soc.* **1956**, 1463.
  - [16] J. WENDENBURG & A. HENGLEIN, *Z. Naturf.* **17**, 590 (1962).
  - [17] A. F. EVERARD, J. D. PARRACK, G. A. SWAN & P. S. TIMMONS, *J. chem. Soc.* **1962**, 905 (1962).
  - [18] T. J. HARDWICK, *J. physic. Chemistry* **66**, 117 (1962).
-