

25,00 \pm 0,05° thermostatisiert. Da nur 25 bis 75 mg Substanz zur Verfügung standen, hat man jeweils die Gesamtmenge der Substanz in 7 ml Benzol (MERCK *p.a.*, getrocknet über neutralem Aluminiumoxid WOELM) gelöst und die Lösung fortschreitend verdünnt, bis eine Serie von Lösungen mit ungefähr folgenden Konzentrationsverhältnissen vorlag: 10:8:6:4:2:0. Für die Berechnungen diente ein Rechenprogramm (H. T. GRUNDER [13]), welches für die IBM-360/40-Maschine des Instituts für Operations Research der Universität Zürich eingerichtet wurde.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] ALEXANDER POPE, «An Essay on Man», Epistle 1, line 95, (1733).
- [2] J. ALTMAN, E. BABAD, J. PUCKNAT, N. RESHEF & D. GINSBURG, *Tetrahedron* **24**, 975 (1968).
- [3] J. SEYDEN-PENNE & T. STRZALKO, *Bull. Soc. chim. France* **1967**, 645.
- [4] D. S. MAGRILL, J. ALTMAN & D. GINSBURG, *Israel J. Chemistry*, im Druck.
- [5] W. BRÜGEL, «Kernresonanzspektrum und chemische Konstitution», Bd. 1, S. 66-69, Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt 1967.
- [6] H. SUHR, «Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie», S. 129 bis 130, Springer-Verlag, Berlin 1965.
- [7] J. W. EMSLEY, J. FEENEY & L. H. SUTCLIFFE, «High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy», Bd. 1, S. 363-364, Pergamon Press, Oxford 1965.
- [8] E. A. GUGGENHEIM, *Transact. Farad. Soc.* **45**, 714 (1949); **47**, 573 (1951); J. W. SMITH, *ibid.* **46**, 394 (1950).
- [9] M. T. ROGERS & J. D. ROBERTS, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 843 (1946).
- [10] J. A. ELVIDGE, in D. W. MATHIESON: «Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists», S. 32-33, Academic Press, London 1967; A. D. CROSS & I. T. HARRISON, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3223 (1963).
- [11] S. FORSÉN & T. NORIN, *Tetrahedron Letters* **1964**, 2845; K. TORI & K. KITAHONOKI, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 386 (1965).
- [12] E. BUCHTA & S. BILLENSTEIN, *Liebigs Ann. Chem.* **702**, 51 (1967).
- [13] H. T. GRUNDER, Bestimmung der Dipolmomente einiger organischer Verbindungen nach der Methode der verdünnten Lösungen, Diplomarbeit, ETH Zürich 1961.

162. Strahlungsschemie von Kohlenwasserstoffen

15. Mitteilung¹⁾

Energieübertragung im System Benzol - 3-Phenylcyclohexadien-(1,4)

von Bernhard Zimmerli und Tino Gäumann

Institut für physikalische Chemie der ETH-Lausanne

(26. VI. 69)

Summary. 3-Phenylcyclohexa-1,4-diene, which is a reaction product in the benzene radiolysis, is decomposed when its solutions in benzene are irradiated by γ -rays. The main products are biphenyl (20%) and dihydrobenzene (10%). They show that hydrogen from phenylcyclohexadiene is transferred to benzene. The high *G*-value for the disappearance is explained by energy-transfer from a high-lying state of benzene, formed with $g(\text{B}^*) \geq 2$, to the diene. From the concentration dependence in the range 0.015-0.25 Mol/l can be concluded that $\tau \cdot k_{IA}$ is 21 l/Mole for phenylcyclohexadiene and 4 l/mole for cyclohexene, where τ is the lifetime of the excited state of benzene involved in the reaction and k_{IA} is the rate constant for energy-transfer from this excited state to the acceptor. This rate constant is in the same order of magnitude for biphenyl, naphthalene and

¹⁾ 14. Mitteilung siehe [1].

cyclohexa-1,4-diene as accepted for phenylcyclohexadiene. The nature of the energy transfer from benzene to phenylcyclohexadiene is discussed. The possibilities of charge transfer or the lowest singlet- or tripletstate as excited states are ruled out.

1. Einleitung. – Das Auftreten von Energieübertragung in γ -bestrahlten aromatischen Szintillatorlösungen ist durch Fluoreszenzuntersuchungen sichergestellt [2]. Nach den entwickelten Vorstellungen absorbiert das aromatische Lösungsmittel die Strahlungsenergie und gibt sie an den in geringer Konzentration vorliegenden Szintillator weiter. In der Szintillatormolekel tritt sie in Form elektronischer Anregungsenergie auf. CUNDALL & GRIFFITHS [3] konnten zeigen, dass die *cis-trans*-Isomerisierung von Buten-(2) in Benzol auf der Übertragung des ersten angeregten Triplettzustandes von Benzol auf Buten-(2) beruht. Pulsradiolytische Untersuchungen von flüssigem Benzol bestätigen die Bildung des $^1B_{2u}$ und des 3B -Zustandes von Benzol [4]. Daneben wurden viele Energieübertragungsphänomene festgestellt, in denen die Natur des Anregungszustandes, der von Benzol übertragen wird, nicht eruiert werden konnte. Beispielsweise wird einerseits die durch Benzol sensibilisierte Umlagerung von α, β -ungesättigten Steroidketonen [5] einem tiefliegenden Anregungszustand von Benzol zugeschrieben, ohne dass ein sicherer Entscheid möglich war. Die benzolsensibilisierte Zersetzung von Chloroform [6] wird andererseits durch die Übertragung von höher liegenden Anregungszuständen von Benzol gedeutet. Frühere Beobachtungen ergaben, dass auch 3-Phenylcyclohexadien-(1,4), ein Produkt der Benzolradiolyse [7] [8], mit einem höheren *G*-Wert verbraucht wird als seiner Energieabsorption entspricht [7] [9]. Analog verhalten sich auch die benzolischen Lösungen von Cyclohexadien-(1,3) und Cyclohexadien-(1,4) [10]. Diese Tatsache scheint uns insofern bemerkenswert, als in der Benzolradiolyse vor allem Polymere gebildet werden, die nichtaromatische Sechsringe enthalten [7] [11], und somit ebenfalls Energie von angeregten Benzolmolekeln übernehmen könnten. Dies würde natürlich einige Untersuchungen über Energieübertragungen, in denen hohe Strahlendosen verwendet wurden, problematisch erscheinen lassen. In der vorliegenden Arbeit wird das strahlenchemische Verhalten von 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) in benzolischer Lösung untersucht; in weiteren Mitteilungen dieser Reihe werden wir auf die Energieübertragung auf andere nichtaromatische Sechsringe eingehen.

2. Experimentelles. – 2.1. *Bestrahlungen.* Über die Reinigung des Benzols [8] und die Durchführung der Bestrahlungen [12] berichteten wir an anderer Stelle. Sämtliche Bestrahlungen wurden in einer Kobaltquelle («Gammacell») durchgeführt, deren Intensität 0,5 Mrad/h betrug. Zur Bestimmung der *G*-Werte wurden in der Regel 10 Ampullen mit verschiedenen Dosen bestrahlt, und die *G*-Werte auf die Dosis Null extrapoliert.

2.2. *Substanzen.* 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) erhielten wir durch eine BIRCH-Reduktion [13]. Das Rohprodukt wurde destilliert und anschliessend gas-chromatographisch auf einer Kolonne mit Emulphor-O als flüssiger Phase gereinigt. Reinigung von Anthracen, Naphtalin und Biphenyl durch Umkristallisation und Sublimation. Benzophenon wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Cyclohexen und Fluorbenzol waren Handelsprodukte (FLUKA *puriss.*) die ohne weitere Reinigung Verwendung fanden.

2.3. *Analytik.* Zur Analyse der bestrahlten Proben standen verschiedene kommerzielle Gas-Chromatographen mit Flammenionisationsdetektoren zur Verfügung. Da die Gefahr besteht, dass sich 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) bei höherer Temperatur unter Bildung von Biphenyl zersetzt, wurden zur Kontrolle stets Eichlösungen mit einer ähnlichen Konzentration wie die zu messende verwendet. Als flüssige Phasen zur Messung dieser Produkte gelangten vor allem Emulphor-O, Polypropylenglykol und Apiezon-L zum Einsatz. Zur Abtrennung der Cyclohexadiene von Benzol

diente eine TCEP-Kolonne²⁾ (Kolonnentemperatur 45°C), zur Trennung der Cyclohexadiene und Benzol von Fluorbenzol eine solche mit Dimethylsulfolan als flüssiger Phase. Die quantitative Auswertung erfolgte stets mit Hilfe von Eichlösungen der betreffenden Substanzen. Sämtliche gemessene *G*-Werte sind mit einem durchschnittlichen Fehler von 8% behaftet. Für Produkte, deren *G*-Wert eine Dosisabhängigkeit zeigen, kommt noch zusätzlich als systematischer Fehler die Extrapolation auf den Dosiswert Null hinzu.

3. Resultate. – 3.1. *Reaktionsschema.* Der auf die Dosis Null extrapolierte *G*-Wert für die Bildung oder den Verbrauch einer Substanz A wird mit $G(A)_0$ bezeichnet. Phenylcyclohexadien (A) ist ein Produkt der Benzolradiolyse, es wird aber infolge der Energieübertragung wieder mit der Geschwindigkeitskonstanten *K* verbraucht, wie dies durch das folgende System dargestellt wird:



In einem solchen Fall kann der *G*-Wert häufig durch eine lineare Funktion der Dosis *D* angenähert werden. Die entsprechende Differentialgleichung

$$d[A]/dD = G(A)_0 - K[A]$$

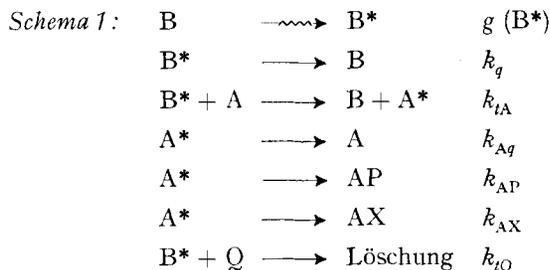
liefert unter der Bedingung, dass der Wert $G(A)_0$ nicht von der Anfangskonzentration des Phenylcyclohexadiens abhängt, eine Summe zweier Exponentialfunktionen, von denen sich die eine in eine Potenzreihe von *D* entwickeln lässt, die für den vorliegenden Fall in guter Näherung nach der ersten Potenz abgebrochen werden kann. Man erhält dabei die Beziehung

$$[A] - G(A)_0 \cdot D = [A]_0 \exp(-K D),$$

die eine Bestimmung der Grösse *K*, d. h. des Verbrauchs von Phenylcyclohexadien gestattet. Der auf die Dosis Null extrapolierte *G*-Wert für den Verbrauch von Phenylcyclohexadien setzt sich aus zwei Termen zusammen:

$$G(-A)_0 = K \cdot [A]_0 - G(A)_0.$$

Zur Beschreibung der beobachteten Bestrahlungseffekte in Termen einer Energieübertragung haben sich das unten aufgeführte einfache Schema 1 und dessen Nomenklatur [14] gut bewährt.



B bedeutet dabei Benzol, B* einen nicht näher spezifizierten Anregungszustand von B, der mit einem *G*-Wert $g(B^*)$ gebildet wird, und A den in kleiner Konzentration vor-

²⁾ TCEP = Tris-cyano-äthoxypropan auf Celit.

handenen Akzeptor, in unserem Fall 3-Phenylcyclohexadien-(1,4). Mit k_q wird eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung bezeichnet, die alle desaktivierenden Reaktionen von B^* umfasst, in denen Akzeptormolekeln oder Löschmolekeln Q keine Rolle spielen. Die Energieübertragung von B^* auf A wird durch die Geschwindigkeitskonstante k_{tA} charakterisiert. Falls die angeregte Akzeptormolekel A^* ausser der Desaktivierung (k_{Aq}) ein Produkt bilden kann, so wird die entsprechende formale Geschwindigkeitskonstante mit k_{AP} bezeichnet, bzw. mit k_{AX} , wenn ein uns unbekanntes Produkt entsteht. Die kinetische Berechnung dieses Schemas ergibt für den Verbrauch des Akzeptors A die kinetische Gleichung (I); η stellt die Ausbeute der Energieübertragung dar, die zur Produktbildung führt ($\eta \leq 1$).

$$(K \cdot [A]_0)^{-1} = (g(B^*) \cdot \eta)^{-1} + \frac{k_q}{k_{tA}[A]_0} \cdot (g(B^*) \cdot \eta)^{-1}, \quad (I)$$

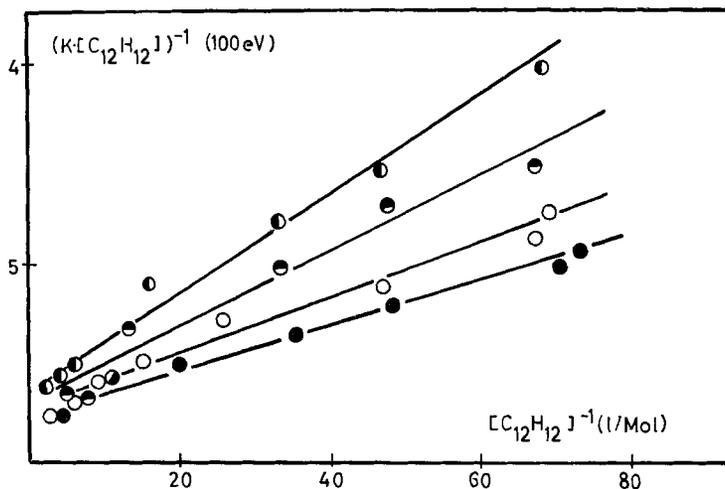
$$\eta = \frac{k_{AP} + k_{AX}}{k_{AP} + k_{AX} + k_{Aq}}.$$

Zur Beschreibung der Messresultate in Gegenwart von Löschsubstanzen lässt sich die Beziehung (II) verwenden:

$$\Delta(K \cdot [A]_0)^{-1} = \frac{k_{tQ}}{k_{tA}} (g(B^*) \cdot \eta)^{-1} \cdot \frac{[Q]_0}{[A]_0}. \quad (II)$$

$\Delta(K \cdot [A]_0)^{-1}$ ist die Änderung von $(K \cdot [A]_0)^{-1}$ durch ein Additiv Q .

3.2. 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) in Benzol. 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) wird bei der Bestrahlung seiner benzolischen Lösung verbraucht. Der Umsatz von 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) betrug im Maximum ungefähr 20% der Anfangskonzentration. Die Konzentration des Hauptproduktes Biphenyl nimmt mit steigender Dosis linear



Verbrauch von 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) als Funktion der Ausgangskonzentration und der Bestrahlungstemperatur

● 6°C; ○ 25°C; ◐ 50°C; ● 85°C

zu, es lässt sich hingegen keine Zunahme der Wasserstoffproduktion gegenüber reinem Benzol beobachten. In reinem 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) beträgt der G -Wert von Biphenyl bei 25°C $1,4 \pm 0,1$. Die Zunahme der G -Werte von Cyclohexadien-(1,4) und Cyclohexadien-(1,3) gegenüber reinem Benzol ist unerwartet, wobei sich aber ihr Verhältnis mit 2,1 nicht ändert. Die auf die Dosis Null extrapolierte Summe der G -Werte von Dihydrobenzol wurde durch Auftragen von $G(\text{C}_6\text{H}_8)$ als lineare Funktion der Dosis ermittelt. Mit steigender Ausgangskonzentration an 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) nimmt der Verbrauch ($K \cdot [A]_0$) dieser Substanz zu, um bei Konzentrationen $\geq 0,22$ Mol/l einen Plateauwert von 1,9 zu erreichen. Parallel dazu erhöhen sich die G -Werte von Biphenyl und Dihydrobenzol, deren Plateauwerte bei 0,41 bzw. 0,19 liegen. In der Figur ist der Verbrauch von Phenylcyclohexadien entsprechend Gleichung (I) für vier verschiedene Bestrahlungstemperaturen als Funktion der Ausgangskonzentration $[A]_0$ aufgetragen. In Tabelle 1 sind die daraus bestimmbaren Parameter zu-

Tabelle 1. *Temperaturabhängigkeit der Bildung und des Verbrauchs von angeregtem Benzol*

T (°C)	Anzahl der gemessenen Phenylcyclohexadien- Konzentrationen	$\eta \cdot g(\text{B}^*)$ ($^1/_{100}$ eV)	k_{tA}/k_q (l/Mol)
6	10	$1,8 \pm 0,1$	28 ± 3
25	12	$1,9 \pm 0,2$	21 ± 3
50	6	$1,6 \pm 0,4$	17 ± 5
85	11	$1,4 \pm 0,2$	15 ± 2

sammengestellt. Unter der Annahme, dass die Bildung der angeregten Spezies B^* temperaturunabhängig ist, lässt sich für den Energieausbeutefaktor η eine scheinbare Aktivierungsenergie von $0,71 \pm 0,24$ kcal/Mol abschätzen. Aus der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses Übertragung zu Löschung (k_{tA}/k_q) kann ein Unterschied der Aktivierungsenergien $E_q - E_{tA}$ von $1,4 \pm 0,3$ kcal/Mol berechnet werden. Die Produktausbeute an Biphenyl und Dihydrobenzol ist im untersuchten Konzentrationsbereich (0,01–0,3 Mol/l) unabhängig von der Konzentration an 3-Phenylcyclohexadien-(1,4), besitzt jedoch eine Temperaturabhängigkeit, aus der sich ein Unterschied der Aktivierungsenergien $E_{AP} - E_{AX}$ von $\simeq 1,1 \pm 0,2$ kcal/Mol für Biphenyl und von $1,2 \pm 0,2$ kcal/Mol für Dihydrobenzol abschätzen lässt (Tabelle 2).

Tabelle 2. *Produktbildung als Funktion der Temperatur*

T °C	$\alpha(\text{C}_{12}\text{H}_{10})^a$	$\alpha(\text{C}_6\text{H}_8)^a$
6	$0,21 \pm 0,01$ (10)	$0,096 \pm 0,002$ (10)
25	$0,22 \pm 0,01$ (13)	–
50	$0,25 \pm 0,04$ (6)	$0,12 \pm 0,02$ (3)
85	$0,29 \pm 0,02$ (11)	$0,13 \pm 0,01$ (5)

^{a)} α = Ausbeute an Biphenyl bzw. Dihydrobenzol bezogen auf den Verbrauch an 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) = $k_{AP}/(k_{AP} + k_{AX})$; in Klammern ist die Anzahl der gemessenen Phenylcyclohexadienkonzentrationen angegeben.

Die Bestrahlung von Phenylcyclohexadien in Benzol im festen Zustand bei -70°C ergab stark schwankende $K \cdot [A]_0$ -Werte.³⁾ Für die Biphenylbildung wird ein Plateauwert ($[A]_0 \simeq 0,25 \text{ Mol/l}$) von $G(\text{C}_{12}\text{H}_{10}) = 0,13$ erhalten. Der G -Wert von Dihydrobenzol zeigt keine Dosisabhängigkeit und ist innerhalb der Fehlergrenze gleich gross wie in reinem Benzol $G(\text{C}_6\text{H}_8) \simeq 0,01$.

3.3. *3-Phenylcyclohexadien-(1,3) in Fluorbenzol.* Zur Klärung der Bildungsweise von Dihydrobenzol aus 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) wurde Fluorbenzol als Lösungsmittel verwendet. Der G -Wert für die Bildung dimerer Produkte bei der Radiolyse von reinem Fluorbenzol liess sich zu 0,13 abschätzen und liegt somit in der gleichen Grössenordnung wie in der Benzolradiolyse [1]. Falls die C–C-Bindung zwischen den beiden Ringen des Phenylcyclohexadiens gespalten wird, würden Benzol und Dihydrobenzol als Produkte auftreten. Es ergaben sich in Gegenwart von 7,5 mMol/l 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) die folgenden G -Werte: $G(-\text{C}_{12}\text{H}_{12}) = 1,3$, $G(\text{C}_{12}\text{H}_{10}) = 0,27$. Die entsprechenden G -Werte (korrigiert für direkte Bildung aus Benzol) in Benzol als Lösungsmittel betragen $G(-\text{C}_{12}\text{H}_{12}) = 0,21$, $G(\text{C}_{12}\text{H}_{10}) = 0,05$, $G(\text{C}_6\text{H}_8) = 0,03$. Benzol oder Dihydrobenzol konnten nicht nachgewiesen werden. Die besagte Bindung wird nicht in nennenswertem Mass gespalten. Der Verbrauch von Phenylcyclohexadien in Fluorbenzol ist demzufolge etwa sechsmal grösser als in Benzol, obschon beide ungefähr dieselben elektronischen Energieniveaux [15] besitzen. Der Prozentsatz $\alpha(\text{C}_{12}\text{H}_{10})$ des verbrauchten Phenylcyclohexadiens, der Biphenyl liefert, ist innerhalb der Fehlergrenze gleich gross wie in Benzol als Lösungsmittel.

3.4. *3-Phenylcyclohexadien-(1,4) in Benzol mit Additiven.* Werden der benzolischen Lösung von Phenylcyclohexadien Substanzen zugesetzt, mit denen die reaktive Spezies B^* ebenfalls durch Übertragung von Anregungsenergie, Ladungsübertragung oder, falls es sich um ein Radikal handelt, durch Anlagerung reagiert, so sollte sich ein solches Verhalten in einem kleineren Verbrauch an Phenylcyclohexadien äussern. Als Additive Q wurden Biphenyl, Naphtalin und Cyclohexen in einer Konzentration von 0,25 Mol/l gewählt, die Konzentrationsabhängigkeit des 3-Phenylcyclohexadien-(1,4)-Verbrauchs bestimmt und die Resultate entsprechend Gleichung (II) aufgetragen. Der Achsenabschnitt war für alle drei Additive innerhalb der Fehlergrenze Null; dies bedeutet, dass sich $\eta \cdot g(\text{B}^*)$ in Gegenwart der Additive nicht ändert. Mit dem Wert $\eta \cdot g(\text{B}^*) \simeq 1,9$ liessen sich die Verhältnisse k_{tQ}/k_{tA} und daraus mit $k_{tA}/k_q = 21 \text{ l/mol}$ die Verhältnisse k_{tA}/k_q der Tabelle 3 ermitteln. Die Additive Cyclohexen, Naphtalin und Cyclohexadien-(1,4) beeinflussen den Prozentsatz des verbrauchten Phenylcyclohexadiens nicht, der Biphenyl und Cyclohexadien bildet. Sie reagieren somit nicht mit einem eventuell gebildeten Phenylcyclohexadienylradikal, da sich dann dieser Prozentsatz ändern müsste. In Gegenwart von Benzophenon (0,27 Mol/l) ist der Verbrauch an 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) (26 mMol/l) grösser und ergab die folgenden Werte: $K \cdot [A]_0 = 0,90$ (0,66), $G(\text{C}_{12}\text{H}_{10}) = 0,22$ (0,16), $G(\text{C}_6\text{H}_8) = 0,075$ (0,072), $G(-\text{Benzophenon}) = 0,30$ ($< 0,05$). Die in Klammern gesetzten Werte beziehen sich auf das System in Abwesenheit von Benzophenon bzw. Phenylcyclohexadien. Der Verbrauch von Phenylcyclohexadien und die Biphenylbildung werden um ca. 37% erhöht, die Dihydrobenzolbildung jedoch nicht verändert. Im System Brombenzol (0,165 Mol/l) – 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) (0,153 Mol/l) – Benzol ist der G -Wert des Brombenzolverbrauchs mit $1,00 \pm 0,06$ kleiner als in Abwesenheit von Phenylcyclohexadien:

³⁾ Die Proben wurden vor der Bestrahlung mit flüssigem N_2 abgeschreckt. Es ist aber trotzdem möglich, dass eine inhomogene Lösung entstand.

Tabelle 3. Einfluss der verwendeten Additive bei 25°C

Additiv	Anzahl der Mess- Punkte	k_{tQ}/k_{tA}	k_{tQ}/k_q (l/Mol)	$\alpha(C_{12}H_{10})^a)$	$\alpha(C_6H_8)^a)$
Cyclohexen	4	$0,17 \pm 0,03$	4 ^{c)}	$0,214 \pm 0,005$	$0,11 \pm 0,02$
Biphenyl	8	$0,7 \pm 0,2$	15	–	–
Naphtalin	12	$1,2 \pm 0,2$	25	$0,21 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,02$
Cyclohexadien-(1,4)	1	1,1	23	$0,17 \pm 0,04$	–
Brombenzol ^{b)}	1	–	–	$0,26 \pm 0,08$	–
Benzophenon ^{b)}	2	–	–	$0,17 \pm 0,05$	$0,073 \pm 0,004$

a) Ausbeute an Biphenyl bzw. Dihydrobenzol, bezogen auf den Verbrauch an 3-Phenylcyclohexadien-(1,4).

b) Aktiviert den Verbrauch.

c) Aus dem Verbrauch von Cyclohexen in Benzol bei 25°C in Abwesenheit von 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) wurde mit Hilfe der Beziehung $(I) \eta \cdot g(B^*) = 0,6$ und $k_{tA}/k_q = 4$ l/Mol erhalten. Das verbrauchte Cyclohexen erscheint ausschliesslich in Form «dimerer» Produkte (vgl. Lit. [1]).

$G(-C_6H_5Br) = 1,4 \pm 0,2$ [16]. Offenbar vermag Phenylcyclohexadien die reaktive Spezies, die für den Brombenzolverbrauch verantwortlich ist, zu beeinflussen. Der Verbrauch von Phenylcyclohexadien ($K \cdot [A]_0$) wird um den Faktor 3,8 auf 5,1 erhöht. Anthracen (0,022 Mol/l) scheint den Verbrauch von Phenylcyclohexadien innerhalb der Fehlergrenze nicht zu verändern, wird aber seinerseits mit einem G -Wert von $0,60 \pm 0,05$ verbraucht. In Abwesenheit von 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) wurde für eine Anthracenkonzentration von 0,014 Mol/l ein Wert von $G(-Anthracen) = 0,21$ gefunden [1].

4. Diskussion. – 4.1. *Radikalreaktionen.* Auf Grund der Vorstellung, wonach die Energieabsorption in Lösungen proportional dem Elektronenbruch der einzelnen Komponenten sei, ergibt sich im System 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) (14 mMol/l) – Benzol für den G -Wert der Biphenylbildung 0,051; der gemessene Wert ist mit 0,14 ungefähr 3mal grösser als der berechnete. Dieses Ergebnis kann nur durch eine energetische Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Phenylcyclohexadien gedeutet werden. Kettenreaktionen, wie sie bei der Bestrahlung des entsprechenden Systems in der Gasphase auftreten [14], glauben wir auf Grund der Unabhängigkeit der Produktausbeute von der Ausgangskonzentration des Phenylcyclohexadiens und der relativ kleinen G -Werte ausschliessen zu können.

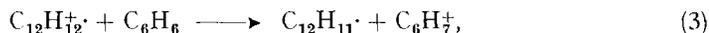
Die Messergebnisse ergeben, dass auf irgend eine Art der Wasserstoff von Phenylcyclohexadien auf das Lösungsmittel übertragen wird. Die folgenden Überlegungen zeigen, dass die reaktive Spezies B^* kein Phenylradikal sein kann: Die in der Benzolradioolyse gebildeten Phenylradikale würden durch Wasserstoffabstraktion von Phenylcyclohexadien [1] reagieren, statt sich an Benzol anzulagern: Die Konzentration an Phenylcyclohexadienyl wird dabei nicht geändert und die zusätzliche Bildung von Biphenyl wäre schwer erklärbar. Die gleiche Wirksamkeit von Biphenyl und Naphtalin auf den Phenylcyclohexadienverbrauch wäre unerwartet, da die Affinität von Naphtalin gegenüber Phenylradikalen ca. fünfmal grösser ist als diejenige von Biphenyl [17].

Obwohl es sich bei der primär wirksamen reaktiven Spezies B^* nicht um ein Radikal handelt, sprechen zwei Punkte für das Auftreten von Phenylcyclohexadienylradikalen: die unveränderte Ausbeute an Biphenyl, bezogen auf den Verbrauch von Phenylcyclohexadien, in Gegenwart von Brombenzol und von Benzophenon: Brombenzol zerfällt bei der Bestrahlung in Phenylradikale [16] [18], die durch Wasserstoffabstraktion von Phenylcyclohexadien oder durch Anlagerung an Benzol Phenylcyclohexadienyl bilden, das seinerseits für die Biphenylbildung verantwortlich ist. Bei der γ -Radiolyse von Benzophenon in Benzol wird offenbar der Triplett-Zustand von Benzophenon erzeugt [19], der durch Wasserstoffabstraktion [20] von Phenylcyclohexadien als geeignetem Donatoren ebenfalls zu Phenylcyclohexadienylradikalen führt.

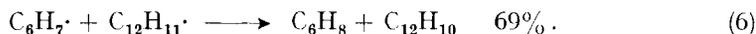
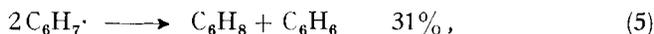
Die Ergebnisse mit Brombenzol und Benzophenon zeigen, dass Biphenyl über Phenylcyclohexadienylradikale gebildet wird. Wir erklären daher unsere Resultate durch eine Reaktion vom Typ (1). Das dabei gebildete Wasserstoffatom lagert sich entsprechend Reaktion (2) an das Lösungsmittel Benzol an.



Pro zerfallenes Phenylcyclohexadien werden also je ein Phenylcyclohexadienyl- und ein Cyclohexadienyl-Radikal gebildet. Die gleichen Radikale werden erhalten, wenn an Stelle eines elektronisch angeregten Zustandes von $C_{12}H_{12}$ ein positives Radikal-Ion angenommen wird, das durch eine Protonübertragung⁴⁾ mit Benzol reagiert:



In einer früheren Arbeit [1] wurde als Arbeitshypothese angenommen, dass die Produktbildung bei der Bestrahlung von reinem Benzol über Reaktionen zwischen Phenylcyclohexadienyl- und Cyclohexadienyl-Radikalen verläuft. In Gegenwart von Phenylcyclohexadien wird auf Grund der obigen Ausführungen das Verhältnis $(C_6H_7 \cdot)/(C_{12}H_{11} \cdot)$ gegenüber der Radiolyse von reinem Benzol nicht verändert. Das Verhältnis $G(C_{12}H_{10})/G(C_6H_8)$ darf sich also bei Zusatz von Phenylcyclohexadien gegenüber reinem Benzol nicht ändern. Da beide Produktausbeuten, bezogen auf den Phenylcyclohexadienverbrauch, von der Konzentration unabhängig sind, können direkt die Plateauwerte der entsprechenden Substanzen verglichen werden: $G(C_{12}H_{10})/G(C_6H_8)$ ist im Plateauwert des Phenylcyclohexadien-Verbrauchs gleich $0,41/0,19 \simeq 2,1$; in reinem Benzol ergibt sich $G(C_{12}H_{10})/G(C_6H_8) = 0,049/0,027 \simeq 1,8$. Die beiden Zahlen liegen in derselben Grössenordnung und unterstützen die Auffassung, dass die Radiolyseprodukte Biphenyl und Dihydrobenzol im System 3-Phenylcyclohexadien-(1,4)-Benzol auf die gleiche Art gebildet werden wie in reinem Benzol [1]:

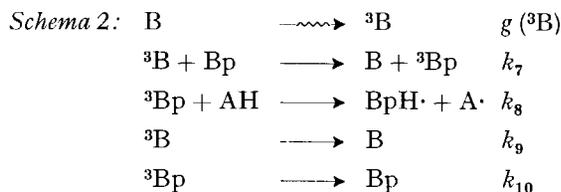


⁴⁾ Die Reaktion $CH_4^+ + C_6H_6 \rightarrow CH_3 \cdot + C_6H_7^+$ ist zum Beispiel um ca. 38–51 kcal/Mol exotherm und lässt sich im Massenspektrometer beobachten. Die entsprechende Reaktion mit $C_6H_6^+$ ist um ungefähr 36–49 kcal/Mol endotherm [21].

Die gleiche Temperaturabhängigkeit der Bildung von Biphenyl und Dihydrobenzol in beiden Systemen spricht ebenfalls für die vorgeschlagene Interpretation der Messresultate. In Gegenwart von Benzophenon müsste sich das Verhältnis $(C_6H_7\cdot)/(C_{12}H_{11}\cdot)$ ändern, da aus einem Phenylcyclohexadienyl statt eines Cyclohexadienyls ein Ketylradikal entstehen kann, falls Benzophenon im Triplett-Zustand durch Wasserstoffabstraktion von Phenylcyclohexadien reagiert. Aus den Zahlen der Tabelle 3 geht hervor, dass sich die Ausbeute an Dihydrobenzol aus Phenylcyclohexadien mit Benzophenon verringert, die Ausbeute von Biphenyl jedoch innerhalb der Fehlergrenzen unverändert bleibt.

4.2. *Übertragener Anregungszustand.* Nach den in der Literatur vorliegenden Messresultaten müssen vor allem der unterste angeregte Singlett- und der Triplett-Zustand für die Energieübertragungsprozesse in Betracht gezogen werden. Die Lebensdauer ($\tau = 1/k_q$) des Singlett-Zustandes von Benzol ($^1B_{2u}$) beträgt in flüssigem Benzol 26 ns [4], die Lebensdauer von Triplett-Benzol (3B) ca. 30 ns. Werden diese Werte in das gemessene k_{iA}/k_q -Verhältnis eingesetzt, so ergeben sich für die Geschwindigkeitskonstante k_{iA} der Energieübertragung auf 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) Werte in der Grössenordnung von $8 \cdot 10^8$ l/Mol s. Dies ist zehnmal kleiner als für eine diffusionskontrollierte Reaktion ($\sim 10^{10}$ l/Mol s) zu erwarten wäre. Die Übertragungskonstante k_{iA} für die Reaktion Benzol ($^1B_{2u}$) + Naphtalin wurde pulsradiolytisch zu $(0,8 \pm 0,2) \times 10^{10}$ l/Mol s bestimmt [4]. Für Anthracen als Akzeptor ist dieser Wert ca. fünfmal grösser. Da Anthracen den Phenylcyclohexadienverbrauch im Gegensatz zu Naphtalin praktisch nicht beeinflusst, erscheint uns die Übertragung des $^1B_{2u}$ -Zustandes von Benzol auf Phenylcyclohexadien unwahrscheinlich. Zudem werden für Singlettübertragungen wesentlich grössere Geschwindigkeitskonstanten gefunden: Für die Energieübertragung Benzol ($^1B_{2u}$) = *p*-Terphenyl ergab sich ein Wert von $5 \cdot 10^{10}$ l/Mol s [22] (mit $\tau(^1B_{2u}) = 26$ ns).

Gegen eine Übertragung eines tiefliegenden Triplett-Zustandes von Benzol spricht vor allem die geringe Wirksamkeit von Cyclohexen als Additiv: $k_{iQ}/k_{iA} = 0,17$. Nach CUNDALL & GRIFFITHS [23] löscht Cyclohexen den $^3B_{1u}$ -Zustand von Benzol mit grosser Wirksamkeit. Gegen eine Triplett-Energieübertragung von Benzol auf Phenylcyclohexadien sprechen auch unsere Ergebnisse mit Benzophenon als Zusatz. Wird angenommen, dass nur der erste angeregte Triplett-Zustand von Benzophenon die Fähigkeit zur Wasserstoffabstraktion besitzt, so ergibt sich aus dem zusätzlichen Phenylcyclohexadienverbrauch (AH) eine Abschätzung für die Bildung von Triplett-Benzol. Es wird dabei angenommen, dass der Triplett-Zustand von Benzophenon (3Bp) nur durch die Energieübertragung des Triplett-Zustandes von Benzol (3B) gebildet wird:



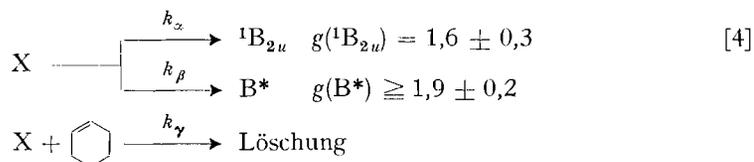
Unter der Annahme, dass Benzophenon die für den 3-Phenylcyclohexadien-(1,4)-Verbrauch verantwortliche reaktive Spezies B^* nicht beeinflusst, ergibt sich für den

zusätzlichen Phenylcyclohexadien-Verbrauch in Gegenwart von Benzophenon die Gleichung (III).

$$\Delta(K \cdot [A]_0)_{\text{zusätzlich}} = \frac{k_7 \cdot k_8 \cdot g(^3B) \cdot [AH] [Bp]}{(k_7[Bp] + k_8) (k_8[AH] + k_{10})}. \quad (\text{III})$$

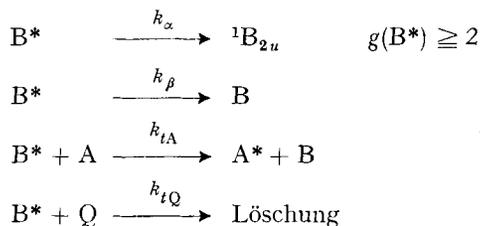
Mit unseren Resultaten, der angenommenen Geschwindigkeitskonstanten $k_7 \simeq 10^{10}$ l/Mol s und der Lebensdauer $\tau = 1/k_8$ des Triplett-Zustandes von Benzol von 29 ns [4] kann unter Verwendung von photochemisch bestimmten Konstanten der G -Wert für die Ausbeute an Triplett-Zuständen von Benzol ($g(^3B)$) berechnet werden. Für Isopropanol als Wasserstoffdonator wurde $k_8 = 1,3 \cdot 10^6$ l/Mol s [24] gefunden. Wird Phenylcyclohexadien bezüglich der Wasserstoffabstraktion durch Triplett-Benzophenon mit Toluol verglichen, so ergibt sich mit einer relativen Reaktivität von Isopropanol gegenüber Toluol von 9,7 [20] für $k_8 = 1,3 \cdot 10^5$ l/Mol s. Die Lebensdauer des Triplett-Zustandes von Benzophenon ($1/k_{10}$) in Benzol als Lösungsmittel wurde mit Hilfe der Flash-Photolyse [25] zu $10 \mu\text{s}$ bestimmt. Mit diesen Daten wird aus Gleichung (III) $g(^3B) \simeq 7$ erhalten, was in der gleichen Grössenordnung liegt wie der Wert von 5, der aus der *cis-trans*-Isomerisierung von Buten-(2) [3] ermittelt wurde. Auf Grund des gemessenen Benzophenon-Verbrauchs scheint demzufolge die Annahme gerechtfertigt, dass Benzophenon die für die Phenylcyclohexadien-Abnahme verantwortliche reaktive Spezies von Benzol nicht beeinflusst. Der zusätzliche Phenylcyclohexadien-Verbrauch wird also nur durch den Angriff von Benzophenon im Triplett-Zustand verursacht. Dies geht auch daraus hervor, dass durch Benzophenon der G -Wert von Dihydrobenzol nicht verändert wird. Die Resultate deuten auch darauf hin, dass die reaktive Spezies, die für den Phenylcyclohexadien-Verbrauch verantwortlich ist, kein Vorläufer von Triplett-Benzol ist.

Auf Grund der vorliegenden experimentellen Ergebnisse können keine sicheren Aussagen über die Natur der reaktiven Spezies B^* gemacht werden, die für den Verbrauch und Produktbildung von 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) verantwortlich ist. Höher angeregte Singlett- oder Triplett-Zustände X scheinen uns jedoch eine Möglichkeit, die beobachteten Daten zu interpretieren:



Von COOPER & THOMAS [4] wurde für k_γ/k_α der Wert 5,0 l/Mol gefunden und nachgewiesen, dass der Singlett-Zustand von Benzol ${}^1B_{2u}$ nur aus dem Zustand X gebildet wird. Die Autoren nehmen an, dass X das positive Ion $C_6H_6^+$ darstellt und der ${}^1B_{2u}$ -Zustand ausschliesslich das Resultat der Rekombinationsreaktion mit dem Elektron ist. Im Fall von Cyclohexen als Additiv wurde von uns das Verhältnis k_{1Q}/k_q bzw. k_{1A}/k_q zu 4 l/Mol in Gegenwart und in Abwesenheit von Phenylcyclohexadien gefunden (Table 3). Im obenerwähnten Schema entspricht dies dem Ausdruck k_γ/k_α . Aus dem Verbrauch von Cyclohexen in reinem Benzol ergibt sich, dass $g(X) > 0,6$ sein muss. Da das unterschiedliche Lösch-Verhalten von Naphtalin und Anthracen eine Identität von B^* mit dem Singlett-Zustand ${}^1B_{2u}$ ausschliesst, ist entweder der Zustand X oder ein daraus hervorgegangener Anregungszustand B^* für die Phenylcyclohexa-

dien-Zersetzung verantwortlich. Würde angenommen, dass X das positive Ion darstellt, das durch eine Ladungsübertragung mit Cyclohexen, Phenylcyclohexadien usw. reagiert, so könnte der geringe Einfluss von Anthracen auf den Phenylcyclohexadien-Verbrauch nicht erklärt werden: Der Unterschied der Ionisationspotentiale der Additive gegenüber Benzol ist der folgende: Cyclohexen $\simeq 0,05$ eV, Cyclohexadien-(1,4) und Phenylcyclohexadien $\simeq 0,2$ eV, Biphenyl = 1,0 eV, Naphtalin = 1,1 eV, Anthracen = 1,9 eV. Über den Zusammenhang zwischen dem Unterschied in Ionisationspotential und der Geschwindigkeitskonstante der Ladungsübertragung ist uns wenig bekannt. Es scheint uns aber schwierig zu verstehen, dass die Cyclohexadiene und Cyclohexen eine positive Ladung von Benzol übernehmen können, Anthracen aber nicht, obwohl sein Ionisationspotential um 1,9 eV tiefer liegt als dasjenige von Benzol. Sind für die Zersetzung von Phenylcyclohexadien beide Anregungszustände X und B* im Spiel, so sollte sich dies in Unregelmässigkeiten in der Darstellung der Messresultate (Gleichungen I und II) äussern. Ein solches Verhalten lässt sich jedoch innerhalb der Fehlergrenze nur verifizieren, wenn die Lebensdauer der reaktiven Spezies um Grössenordnungen voneinander verschieden sind. Wir haben daher keine stichhaltigen Gründe dafür, dass zwei Anregungszustände von Benzol übertragen werden oder dass gewisse Additive bereits eine Vorstufe der reaktiven Spezies löschen, können aber diese Möglichkeit nicht ausschliessen. Wir identifizieren daher unseren Anregungszustand B* mit der reaktiven Spezies X, die für die Bildung des ${}^1B_{2u}$ -Zustandes verantwortlich ist und nehmen an, dass dieser Zustand nicht das $C_6H_6^{+}$ -Ion darstellt:



Ein Hinweis, dass der Zustand B* einem höheren elektronischen Anregungszustand von Benzol entspricht, liefert der grössere Verbrauch von 3-Phenylcyclohexadien-(1,4), wenn als Lösungsmittel Perdeuterobenzol [7] verwendet wird. Allgemein ist zu erwarten, dass die Deuterierung einer Molekel die Geschwindigkeitskonstante für strahlungslose Übergänge stark beeinflusst [26]. Unsere Resultate zeigen auch, dass die Aktivierungsenergien E_α und E_β um ca. 1,4 kcal/Mol höher sind als die der Energieübertragungsreaktion. Phenylcyclohexadien, Cyclohexadien-(1,4), Naphtalin und Biphenyl reagieren alle ca. achtmal rascher mit B* als Cyclohexen. Dies könnte darauf hinweisen, dass der Energieübertragungsakt nach einem Resonanzmechanismus verläuft. Als längst mögliche Lebensdauer kann ein Wert von B* kleiner als 0,4 ns abgeschätzt werden.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] B. ZIMMERLI & T. GÄUMANN, *Helv.* 52, 764 (1969).
 [2] H. KALLMANN & M. FURST, *Physic. Rev.* 79, 857 (1950); C. G. BELL & F. N. HAYES, in «Liquid Scintillation Counting» S. 3, Pergamon Press, New York 1958.
 [3] R. B. CUNDALL & P. A. GRIFFITHS, *Trans. Faraday Soc.* 61, 1968 (1965).
 [4] R. COOPER & J. K. THOMAS, *J. chem. Physics* 48, 5097 (1968).

- [5] J. HOIGNÉ, K. SCHAFFNER & R. WENGER, *Helv.* **48**, 527 (1965).
 [6] G. K. OSTER & H. KALLMANN, *J. Chim. physique* **64**, 28 (1967).
 [7] T. GÄUMANN, *Helv.* **46**, 2873 (1963).
 [8] T. GÄUMANN, *Helv.* **44**, 1337 (1961).
 [9] B. ZIMMERLI, *Angew. Chem.* **78**, 781 (1966).
 [10] B. ZIMMERLI & T. GÄUMANN, in Vorbereitung.
 [11] W. N. PATRICK & M. BURTON, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 2626 (1954).
 [12] J. HOIGNÉ & T. GÄUMANN, *Helv.* **46**, 365 (1963).
 [13] W. HÜCKEL & R. SCHWEN, *Chem. Ber.* **89**, 154 (1956).
 [14] J. HOIGNÉ, in «Aspects of Hydrocarbon Radiolysis», T. GÄUMANN & J. HOIGNÉ, Eds., S. 61, Academic Press, London und New York 1968.
 [15] D. F. EVANS, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2753.
 [16] R. SIEGRIST & T. GÄUMANN, in Vorbereitung.
 [17] M. LEVY & M. SZWARC, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 1949 (1955).
 [18] R. SIEGRIST & T. GÄUMANN, *Chimia* **22**, 480 (1968).
 [19] D. SCHULTE-FROHLINDE, C. V. SONNTAG & G. LANG, *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* **45**, 257 (1965).
 [20] C. WALLING & M. J. GIBIAN, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3361 (1965).
 [21] H.-D. KLOTZ, H. DROST & W. SCHULZ, *Z. physik. Chem. (Leipzig)* **237**, 305 (1968).
 [22] S. LIPSKY, W. P. HELMAN & J. F. MERKLIN, in «Luminescence of Organic and Inorganic Materials», H. P. Kallmann & G. M. Spruch, Eds., S. 83, Int. Conference N. Y. University, Wiley (1962).
 [23] R. B. CUNDALL & P. A. GRIFFITHS, *Chem. Commun.* **1966**, 194.
 [24] A. BECKETT & G. PORTER, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 2038, 2051 (1963).
 [25] J. A. BELL & H. LINSCHITZ, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 528 (1963).
 [26] W. SIEBRAND, *J. chem. Physics* **44**, 4055 (1966).

163. BIRCH-Reduktion von [2.2]Metacyclophan

von J. Reiner und W. Jenny

Institut für Organische Chemie der Universität Bern
 Forschungslaboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, Farbstoffabteilung

(26. VI. 69)

Summary. Metal-ammonia-reduction of [2.2]metacyclophan led to 5,8,13,16-tetrahydro-[2.2]metacyclophan (II). The structure of this new ring system was confirmed by UV-, NMR- and mass spectra analyses. The NMR.-spectrum of II in solution shows an $AA'BB'$ -system for the $-CH_2CH_2-$ groups. This part of the spectrum is temperature dependant. It collapses and coalesces to a broad singlet at approximately 145°C. A chair-like conformation and conformational changes of II are discussed.

[2.2]Metacyclophan (I) bildet heute ein mit guter Ausbeute darstellbares, leicht zugängliches Ringsystem (zur Darstellung vgl. [1]). Für die Gewinnung von Substitutionsprodukten durch elektrophile Reaktionen eignet sich [2.2]Metacyclophan aber nicht, da bei diesem Reaktionstyp, durch transannulare Verknüpfung der zwei Benzolringe, substituierte 4,5,9,10-Tetrahydropyrene entstehen [2]. Zu einer ähnlichen, transannularen Reaktion führen auch radikalische Umsetzungen, z. B. die Einwirkung von N-Bromsuccinimid [2b] [3]. Die Ursache dieser anomalen Reaktionsweise ist in dem besonderen, charakteristischen räumlichen Aufbau (starre, treppenförmige Konformation) dieser Molekel zu suchen. Als einzige Reaktion am unsubstituierten [2.2]-