

Chemische Reaktionen in der positiven Säule einer Glimmentladung

Reaktionsprodukte des Benzols

Von H. SCHÜLER, K. PRCHAL und E. KLOPPENBURG

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen
(Z. Naturforsch. 15 a, 308–310 [1960]; eingegangen am 16. März 1960)

Es werden erste Ergebnisse von Untersuchungen über die Reaktionsprodukte in der positiven Säule einer Glimmentladung durch Benzoldampf mitgeteilt. Gaschromatographisch wurden bisher folgende Produkte identifiziert: Diphenyl, Toluol, Äthylbenzol, Phenylacetylen, *cis*-1-Phenylbutadien-(1,3) und Naphthalin. Daneben wurde in etwa 50-proz. Ausbeute ein Polymerisat gebildet, das in 2 Anteile zerlegt werden konnte: einen benzollöslichen (mittleres Molekulargewicht 708; C/H 1: 0,97) und einen kleineren unlöslichen Anteil. Aus dem benzollöslichen Polymerisat wurde wiederum eine Komponente mit dem Molekulargewicht circa 440, entsprechend etwa der Bruttoformel C₃₂–₃₆H₃₀–₃₄ abgetrennt. Die IR-Spektren der Polymerisate weisen auf phenylsubstituierte aliphatische Ketten hin.

Trans-1-Phenylbutadien-(1,3) wurde in der Glimmentladung isomerisiert und das *cis*-Isomere cyclisierte unter H₂-Abspaltung direkt zu Naphthalin.

Die Versuche, die Träger der Emissionsspektren organischer Moleküle, die bei der relativ milden Anregung in der positiven Säule einer Glimmentladung¹ beobachtet werden, zu deuten, hatten zuerst dazu geführt, die Spektren in Abhängigkeit von den elektrischen Entladungsbedingungen zu studieren. Dabei stellte es sich heraus, daß es notwendig ist, den gesamten Reaktionsmechanismus im Entladungsrohr zu kennen. Es wurden dann gleichzeitig mit dem Brennen der Entladung Absorptionsmessungen durchgeführt. Das Resultat waren der Nachweis neuer Substanzen und Hinweise auf ihren Bildungsmechanismus². Mit solchen Beobachtungen konnten aber nur unter günstigen Bedingungen (keine Überlagerung der Spektren) neue Substanzen nachgewiesen werden. Es lag nun nahe, die Nachweisbarkeit solcher neuen Moleküle in der Entladung zu steigern, um einen möglichst guten Überblick über die chemischen Vorgänge in der Glimmentladung zu gewinnen und es wurden daher chemisch-analytische Verfahren zur näheren Untersuchung der Reaktionsprodukte herangezogen.

Über chemisch-analytische Untersuchungen in dieser Richtung ist in der Literatur verschiedentlich berichtet worden³, jedoch erfaßten diese Untersuchungen mangels geeigneter analytischer Verfahren meist nur ein oder zwei Hauptprodukte, z. B. die Bildung von Diphenyl aus Benzol oder von Dibenzyl aus Toluol. In vielen Fällen wurden auch die Entladungsbedingungen zu kräftig gewählt oder der Einfluß des negativen Glimmlichts nicht ausgeschaltet, so daß sich das Bild stark komplizierte.

Bezüglich der Anregungsbedingungen dürften bei der von uns gewählten Anordnung die übersichtlichsten Bedingungen vorliegen. Das benutzte Ent-

ladungsrohr ist so konstruiert, daß sowohl die Untersuchungssubstanz als auch die Reaktionsprodukte durch Kühlfallen mit flüssigem Stickstoff von den Elektroden ferngehalten werden; die Anregungsbedingungen in der Entladung werden durch Zusatz von Edelgas reguliert¹. Bezüglich der analytischen Methode wurden wesentliche Fortschritte von KROEPELIN und Mitarbeitern⁴ durch Einsatz der Massenspektroskopie erzielt. Die Massenspektroskopie scheint uns aber in ihren qualitativen Aussagemöglichkeiten im vorliegenden Fall durch die ziemlich große Anzahl verschiedenster Reaktionsprodukte etwas überfordert zu sein. Als sehr zweckmäßige Hilfsmittel erwiesen sich nach unseren Erfahrungen die Gaschromatographie und die IR-Spektroskopie.

Es werden nun vorläufige Ergebnisse mitgeteilt, die bei Versuchen mit Benzol unter folgenden Entladungsbedingungen erhalten wurden: Stromstärke 6 mA, Feldstärke 25 V/cm, Trägergas He (Druck 1 mm Hg), Gesamtdruck bei strömendem Benzol 1,5 mm Hg, Benzoldurchsatz 0,6 g/Stunde¹.

Neben niedermolekularen Umsetzungsprodukten des Benzols (siehe unten), die in den Kühlfallen zusammen mit nicht-umgesetztem Benzol aufgefangen wurden („Kühlfallenprodukt“), und Spuren gasförmiger Produkte, die hier nicht näher untersucht wurden, entstand in einer Ausbeute von 51,5% (bezogen auf durchgesetztes Benzol) ein hell- bis

¹ H. SCHÜLER u. M. STOCKBURGER, Z. Naturforsch. 14 a, 229 [1959].

² H. SCHÜLER u. M. STOCKBURGER, Spectrochim. Acta 1959, 981.

³ Zusammenfassung: TH. RUMMEL, Hochspannungsentladungsschemie und ihre industrielle Anwendung, München 1951.

⁴ H. KROEPELIN, K. WIENKE u. H.-A. WILDT, Z. Naturforsch. 12 a, 752 [1957]. — H.-A. WILDT, Dissertation, Braunschweig 1958.



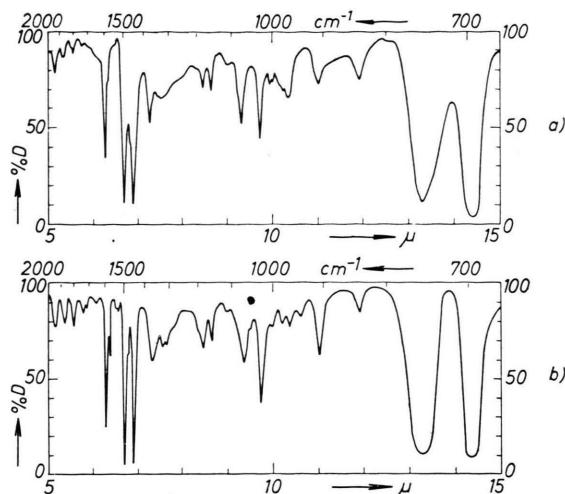


Abb. 1 a. IR-Spektrum des in der Entladung aus Benzol gebildeten Polymerisats, ca. 14 mg in 1,20 g KBr.

Abb. 1 b. IR-Spektrum eines Polystyrolfilms, ca. 30 μ dick.

dunkelgelbes Polymerisat, das sich an den Wänden des Entladungsrohres niederschlug.

Es gelang, dieses Polymerisat direkt in der Entladung auf KBr-Pulver niederzuschlagen. Von den dann aus diesem Pulver hergestellten Preßlingen wurde das in Abb. 1 a wiedergegebene IR-Spektrum erhalten. Es zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Spektrum eines Polystyrolfilms (Abb. 1 b); die Lage aller charakteristischen Banden stimmt innerhalb $1 - 2 \text{ cm}^{-1}$ überein. Differenzierungen sind nur in den Intensitätsverhältnissen erkennbar; sie sind aber allein schon durch das im Vergleich zum

Polystyrol geringe Molekulargewicht der Polymerisate (siehe unten) verständlich.

Da das IR-Spektrum einerseits klar die Anwesenheit von Phenylgruppen und aliphatischen CH-Gruppen zeigt und andererseits dem Spektrum des Polystyrols so ähnlich ist, liegt der Schluß nahe, daß die Grundstruktur der Polymerisate aus phenylsubstituierten aliphatischen Ketten besteht.

Auf Grund ihrer Löslichkeit konnten die Polymerisate in zwei Anteile zerlegt werden: ein „benzollösliches Polymerisat“ und ein „benzolunlösliches Polymerisat“. Die Ausbeuten eines 22,5-stündigen Versuchs gibt Tab. 1 wieder.

Kühlfallenprodukt (zu ca. 90% zurückgewonnenes Benzol)	6,5 g	48,5%
Benzollösliches Polymerisat	4,9 g	36,6%
Benzolunlösliches Polymerisat	2,0 g	14,9%
Durchgesetztes Benzol	13,4 g	100,0%

Tab. 1.

Die IR-Spektren beider Polymerisate entsprechen dem des Gemisches (Abb. 1 a). Das „benzolunlösliche Polymerisat“ stellt eine gelbe spröde Masse dar, die bis 330°C nicht schmilzt, ab 200°C aber langsame Zersetzungerscheinungen zeigt. Es konnte für dieses Polymerisat bisher noch kein Lösungsmittel gefunden werden.

Das hellgelbe und ebenfalls amorphe „benzollösliche Polymerisat“ weist das mittlere Molekulargewicht 708 (nach RAST) und die Verhältnisformel

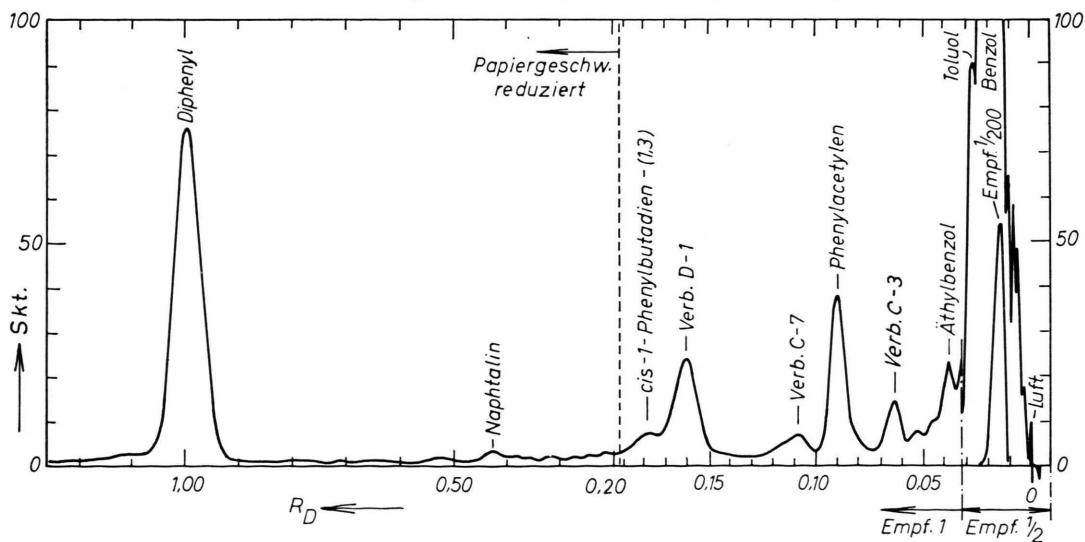


Abb. 2. Gaschromatogramm von 0,03 ml Kühlfallenprodukt, Carbowax-Säule 1,83 m, 160°C , Trägergas 157 ml H_2/Min . R_D = relative Retentionszeit bezogen auf Diphenyl ($R_D = 1,00 = 44$ Minuten).

$\text{CH}_{0,97}$ auf. Durch Chromatographie an Al_2O_3 konnten 31% davon als wahrscheinlich ziemlich einheitliche Komponente isoliert werden. Das Molekulargewicht von ca. 440 und die Verhältnisformel $\text{CH}_{0,94}$ dieser Komponente sprechen etwa für eine Bruttotformel $\text{C}_{32}\text{H}_{30}$ (Molekulargewicht 414), $\text{C}_{34}\text{H}_{32}$ (Molekulargewicht 440) oder $\text{C}_{36}\text{H}_{34}$ (Molekulargewicht 466).

Die *Kühlfallenprodukte* wurden durch Destillation von Polymerisatresten befreit und gaschromatographisch weiter untersucht. Das Gaschromatogramm ist in Abb. 2 wiedergegeben. Durch Vergleich unter verschiedenen Bedingungen mit authentischen Substanzen wurden bisher die in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit identifiziert.

Benzol (Ausgangssubstanz)	100 Gew.-%
Toluol	~0,8
Äthylbenzol	0,08
„Verbindung C-3“	0,14
Phenylacetylen	0,53
„Verbindung C-7“	0,10
„Verbindung D-1“	0,50
<i>cis</i> -1-Phenylbutadien-(1.3)	0,17
Naphthalin	0,16
Diphenyl	7,4

Tab. 2.

Die in Tab. 2 aufgeführten Prozentangaben sind ohne spezifische Korrekturfaktoren gewonnen und auf Benzol = 100% bezogen.

Hingewiesen sei besonders auf das Auftreten des Naphthalins und des *cis*-Isomeren des 1-Phenylbutadiens-(1.3). Das *trans*-Isomere ist höchstens in Spuren vorhanden. Das Naphthalin ist sehr wahrscheinlich sekundär aus dem *cis*-Phenylbutadien entstanden, denn wir konnten durch einen Kontrollversuch, bei dem *trans*-Phenylbutadien einer Glimmentladung ausgesetzt wurde, zeigen, daß unter diesen Bedingungen eine etwa 10-proz. Isomerisierung zum *cis*-Isomeren eintritt und daß dieses Isomere dann unter Abspaltung eines Moleküls (!) H_2 in etwa 50-proz. Ausbeute zu Naphthalin cyclisiert, wie es analog in der Benzolentladung selbst auch gefunden wird. Diese Reaktion ist ein weiteres Beispiel für die von SCHÜLER und STOCKBURGER spektroskopisch aufgefundenen Ringschlußreaktionen, die z. B. vom Diphenylmethan zum Fluoren, vom Stilben zum Phenanthren und vom Dibenzyl zum 9.10-Dihydrophenanthren führt².

Bemerkenswert ist ferner auch die Bildung von

Toluol und Äthylbenzol, über deren Bildungsmechanismus vorläufig keine näheren Angaben gemacht werden können. Es wurden schon früher immer wieder in Benzolentladungen spektroskopisch schwache Anzeichen des Benzylradikals (= „V-Spektrum“) beobachtet⁵ (vgl. auch Anm. ⁴), die auf das Vorhandensein von Alkylbenzolen hinwiesen. Es handelt sich aber nicht, wie zuerst vermutet wurde, um Verunreinigungen des Ausgangspräparats durch Toluol oder evtl. aliphatische Verbindungen, denn Reste des Benzylspektrums wurden sowohl bei einem sicher toluolfreien Benzolpräparat, das uns freundlicherweise von Herrn Prof. G. O. SCHENCK, Mülheim, überlassen wurde, als auch bei gaschromatographisch gereinigtem Benzol, wie wir es dann bei den oben beschriebenen Versuchen stets verwendet haben, beobachtet.

Das relativ starke Auftreten des Diphenyls (7,4 Gew.-%), welches durch Dimerisation zweier Phenylradikale entsteht, deutet neben den Befunden an den Polymerisaten auf eine beachtliche Bildung von Phenylradikalen in der Entladung hin. Es erhebt sich nun die Frage, ob das Phenylradikal nicht auch durch sein Spektrum nachgewiesen werden könnte. Versuche, es etwa an der Stelle der Benzolemission (2600 – 3200 Å) zu suchen, haben bisher zu keinem Resultat geführt. Dagegen ist sowohl beim Benzol als auch beim Diphenyl das bei 4750 – 5400 Å liegende „U-Spektrum“ beobachtet worden⁵. Wenn es ein Phenylspektrum darstellt, müßte das freie Elektron des Phenylradikals ein π -Elektron geworden sein, das durch seine Wechselwirkung mit den 6 π -Elektronen des Ringes die Ursache dafür ist, daß das Phenylspektrum so weit ins Sichtbare rückt, ähnlich wie beim Übergang vom Toluol zum Benzylradikal.

Soweit man es nach den vorliegenden Ergebnissen überblicken kann, scheint beim Benzol in der benutzten Glimmentladung

1. ein H-Atom abgespalten zu werden unter Bildung eines Phenylradikals und
2. der Ring aufgespalten zu werden unter Bildung mehr oder weniger großer Ringbruchstücke.

Ihre Kombination untereinander liefert einerseits die niedermolekularen Reaktionsprodukte und andererseits die höhernmolekularen Polymerisate.

Die Untersuchungen wurden mit dankenswerter Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

⁵ H. SCHÜLER u. L. REINEBECK, Z. Naturforschg. 6a, 160 [1951].