

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

72. Jahrgang · Nr. 17 · Seite 603–642 · 7. September 1960

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT «DIE CHEMIE»

## Chemische Wirkung ionisierender Strahlen

### 3. Kernstrahlenchemie halogen- und sauerstoff-haltiger Verbindungen

Von Prof. Dr. ARNIM HENGLEIN\*

Radiation Research Laboratories, Mellon Institute, Pittsburgh, Pa., USA.

Ionisierende Strahlen erzeugen in Gegenwart funktioneller Gruppen Stoffe niedrigerer und höherer Molekulargewichte durch Änderungen an den funktionellen Gruppen selbst oder an den Kohlenwasserstoff-Resten. Ein Teil der Strahlenreaktionen verläuft über thermalisierte freie Radikale; zusätzlich treten schnelle, diffusionskontrollierte Prozesse wie Reaktionen „heißer“ Radikale und Ionen-Reaktionen auf. Massenspektrometrische Beobachtungen führen zur Entdeckung langlebiger aktivierter Komplexe von Ion-Molekül-Reaktionen in Alkyhalogeniden und von Reaktionen negativer Ionen. Mehrere Strahlenreaktionen sind für die präparative Chemie von Interesse, z. B. die Kondensation von Aminen und Hydroxy-Verbindungen zu Dimeren oder höheren Polymeren, die Synthese von organischen Dichlorphosphinen, Trichlorsilanen und Dichlorarsinen aus Mischungen gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit anorganischen Polychloriden und die Synthese von Nitroso-Verbindungen aus organischen Flüssigkeiten und Stickstoffmonoxid.

#### Einleitung

In vorangegangenen Teilen dieses Aufsatzes wurden die Grundlagen der Kernstrahlen-Chemie und die chemischen Wirkungen energiereicher Strahlen in wäßrigen Lösungen<sup>1)</sup> und in Kohlenwasserstoffen<sup>2)</sup> behandelt. Zusammenfassende Berichte über Strahlenreaktionen in Verbindungen mit funktionellen Gruppen sind von Burton<sup>3)</sup> sowie von Collinson und Swallow<sup>4)</sup> gegeben worden. Hier werden – ähnlich wie in den vorangegangenen Aufsätzen – die Grundlagen dieser Reaktionen behandelt und es wird eine Einführung in moderne Probleme dieses Gebiets gegeben, ohne daß eine vollständige Berücksichtigung der Literatur angestrebt wird. Halogen- und Sauerstoff-Verbindungen sind neben den Kohlenwasserstoffen die am meisten untersuchten Objekte strahlenchemischer Versuche an organischen Stoffen.

Für die Theorie der Kernstrahlen-Chemie sind massenspektrometrische Untersuchungen von Ion-Molekül-Reaktionen von großem Interesse. Die Grundlagen solcher Reaktionen sind am Beispiel der Kohlenwasserstoffe bereits besprochen worden<sup>2)</sup>. Bei den Halogen- und Sauerstoff-Verbindungen sind vor kurzem mehrere neue Typen von Ion-Molekül-Reaktionen entdeckt worden. In der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit – und auch allgemein in der Denkweise des Chemikers – spielt der „aktivierte Zwischenkomplex“ eine wichtige Rolle. Die Beobachtung langlebiger Zwischenkomplexe von Ion-Molekül-Reaktionen im Massenspektrometer ist der erste direkte experimentelle Nachweis solcher Komplexe, weshalb eine Hervorhebung dieser Untersuchungen hier angebracht erscheint. Weitere neue Reaktionstypen sind Reaktionen negativer Ionen sowie Reaktionen positiver Ionen mit Jod.

#### Ion-Molekül-Reaktionen

##### Langlebige Zwischenkomplexe

Zwei Reaktionspartner bilden zunächst einen aktivierten Komplex, der mit bestimmter Geschwindigkeit in die Reaktionsprodukte (oder Ausgangsmolekülen) zerfällt. Der Zwischenzustand bildet sich aus einem Ion und neutralen Molekül nach Annäherung im Verlauf einer Rotationsbewegung unter dem Einfluß elektrischer Kräfte (Ion-Dipol bzw. Ion-induzierter-Dipol-Wechselwirkung)<sup>2)</sup>. Die innere Energie des Komplexes ist:

$$E = E_B + E_0 + 3kT \quad (1)$$

dabei ist  $E_B$  die Bindungsenergie Ion-Molekül im Komplex;  $E_0$  ist die Schwingungs-Anregungsenergie der Reaktionspartner vor dem Stoß;  $3kT$  kommt durch die Umwandlung von 6 Freiheitsgraden der Translation und Rotation der Partner in Schwingungsfreiheitsgrade des Komplexes hinzu. Besteht der Komplex aus vielen Atomen, so läßt er sich als isoliertes System auffassen, in dem in bezug auf die Verteilung der Anregungsenergie auf die verschiedenen Freiheitsgrade thermisches Gleichgewicht herrscht; auf solche Systeme läßt sich die Theorie der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen, die normalerweise für eine große Anzahl von Teilchen im thermischen Gleichgewicht gilt, anwenden. Die Anregungsenergie fluktuiert in dem Komplex, bis sie momentan in einer Bindung so weit konzentriert ist, daß Dissoziation eintritt. Für die Lebensdauer des Komplexes in bezug auf Dissoziation in der i-ten Bindung (Stärke  $E_i$ ) gilt<sup>5)</sup>:

$$\tau \approx 10^{-13} \left( \frac{E}{E - E_i} \right)^{\alpha-1} \quad (2)$$

$\tau$  wird um so größer, je größer die Zahl  $\alpha = 3N-6$  der Freiheitsgrade des N-atomigen Komplexes und je größer  $E_i$  ist. Der Komplex läßt sich im Massenspektrometer beobach-

\* ) Neue Anschrift: Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin-Wannsee.

<sup>1)</sup> Vgl. A. Henglein, Angew. Chem. 71, 15 [1959].

<sup>2)</sup> Vgl. A. Henglein, ebenda 71, 393 [1959].

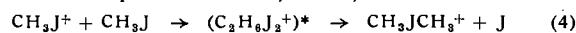
<sup>3)</sup> M. Burton in: Actions chimiques et biologiques des radiations, herausg. von M. Haissinsky, Ser. 3, Masson et Cie., Paris 1958.

<sup>4)</sup> E. Collinson u. A. J. Swallow, Chem. Reviews 56, 471 [1956].

<sup>5)</sup> M. Burton u. J. L. Magee, J. physic. Chem. 55, 842 [1952]; L. S. Kassel, Kinetics of homogeneous gas reactions, Reinhold, New York 1932.

ten, wenn  $\tau > 10^{-6}$  sec ist (Flugzeit der Ionen). Dies ist der Fall für Komplexe in Äthyl- und Propyljodid und in Äthylbromid<sup>6)</sup>:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{J} \rightarrow (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{J}_2^+)^*$  (3)

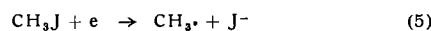
Methyljodid und -bromid zeigten keine langlebigen Komplexe, wahrscheinlich sind  $\alpha$  bzw. N hier bereits zu klein. Jedoch trat  $\text{C}_3\text{H}_8\text{J}_2^+$  in einer Mischung von Äthyl- und Methyljodid auf. In allen Fällen sind Dissoziationsprodukte der Komplexe zu finden, z. B. 7)



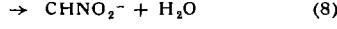
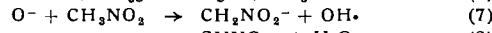
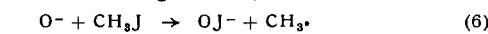
Während der Komplex im Vakuum des Massenspektrometers sich selbst überlassen ist, besteht bei höheren Drücken und in kondensierten Systemen die Möglichkeit zur Desaktivierung durch Stöße mit anderen Molekülen bevor unimolekulare Zersetzung eintritt. Die Lebensdauer des Komplexes wird dadurch erhöht, bis er schließlich bei der Neutralisation mit einem entgegengesetzt geladenen Ion verschwindet. Solche stabilen Komplexe (Ionen-Cluster) spielen bei gewissen physikalischen Prozessen in Gasen, z. B. bei der Beweglichkeit von Ionen<sup>8)</sup> und der Keimbildung<sup>9)</sup>, eine Rolle. Historisch ist von Interesse, daß Lind<sup>10)</sup> die bekannte Clusterbildung in Gasen<sup>11)</sup> zur Erklärung von chemischen Reaktionen ionisierender Strahlen herangezogen hat. Ein eindrucksvoller massenspektrometrischer Nachweis stabiler Cluster gelang Beckey<sup>12)</sup> durch Verwendung einer Feldemissions-Ionenquelle: Hier tritt die Ionisation von adsorbierten Wassermolekülen an der Oberfläche einer Wolframdraht-Spitze unter dem Einfluß des sehr hohen elektrischen Felds an dieser Stelle ein. Neben  $\text{H}_3\text{O}^+$  wurden  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> und sogar höhere Cluster beobachtet.

### Reaktionen negativer Ionen mit neutralen Molekülen

Negative Ionen werden im Verlauf von Ionisationsakten seltener gebildet als positive Ionen<sup>1)</sup>. Der Einfang langsamer Elektronen in Molekülen, die Gruppen hoher Elektronenaffinität enthalten, findet oft mit großem Wirkungsquerschnitt statt, z. B.:



Reaktionen negativer Ionen mit neutralen Molekülen lassen sich im Massenspektrometer ebenfalls nachweisen. Als Beispiel seien einige Reaktionen des  $\text{O}^-$ -Ions in Methyljodid und Nitromethan angeführt<sup>13)</sup>:

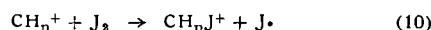


Da solche Prozesse praktisch bei jedem Stoß eintreten, ist zu erwarten, daß sie auch bei der Bestrahlung von Stoffen, in denen negative Ionen primär leicht gebildet werden, auftreten.

### Reaktionen positiver Ionen mit Jod

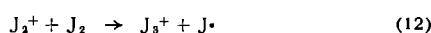
Jod ist ein ausgezeichneter Fänger für viele organische freie Radikale<sup>2)</sup>:  $\text{R}\cdot + \text{J}_2 \rightarrow \text{RJ} + \text{J}\cdot$  (9)

Zahlreiche Ionen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe reagieren mit Jod unter Aufbau von Jodid-Ionen, was auf die Gl. 9 entsprechende Reaktion



und auch auf  $\text{CH}_{n+1}^+ + \text{J}_2 \rightarrow \text{CH}_n\text{J}^+ + \text{HJ}$  (11)

zurückgeführt wird<sup>14)</sup>. Schließlich sei noch erwähnt, daß Jod auch mit anorganischen Ionen oft reagiert, z. B. mit seinem eigenen Molekilion:



<sup>6)</sup> R. F. Pottie u. W. H. Hamill, J. physic. Chem. 63, 877 [1959].  
<sup>7)</sup> R. F. Pottie, R. Barker u. W. H. Hamill, Radiation Research 10, 664 [1959].

<sup>8)</sup> S. Bloom u. H. Margenau, Physic. Rev. 85, 670 [1952].

<sup>9)</sup> G. Thomfor u. M. Volmer, Ann. Physik 33, 109 [1938].

<sup>10)</sup> S. C. Lind, The chemical effects of alpha particles and electrons, Chemical Catalog Co., New York 1928.

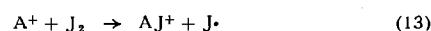
<sup>11)</sup> P. Langevin, Ann. chim. et physic. 28, 289 [1903]; J. J. Thomson, Phil. Mag. 47, 337 [1924]; vgl. auch J. L. Magee u. K. Funabashi, Radiation Research 10, 622 [1959].

<sup>12)</sup> H. D. Beckey, Z. Naturforsch. 14a, 712 [1959].

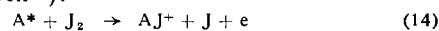
<sup>13)</sup> A. Henglein u. G. A. Muccini, J. chem. Physics 31, 1426 [1959].

<sup>14)</sup> A. Henglein u. G. A. Muccini, Z. Naturforsch., Teil a, im Druck.

sowie mit Edelgasionen:



Edelgasjodid-Ionen können in einigen Fällen auch angeregte Atome als Vorgänger haben, die mit Jod unter Autoionisation reagieren<sup>14)</sup>:



Die ausgeprägte Fähigkeit des Jods als „Ionenfänger“ sollte bei der Anwendung des Jods zum Auffangen freier Radikale nicht übersehen werden.

### Radiolyse der Alkyljodide

#### Reaktionen thermalisierter Radikale

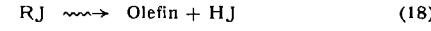
Der hauptsächliche Prozeß ist hier die Spaltung der C—J-Bindung<sup>15–17)</sup>. Während der Bestrahlung wird Jod abgeschieden. Die Jodausbeute ist meist unabhängig von der Dosis. Erst bei sehr großen Dosen, nachdem die Zersetzungprodukte in einer gewissen Konzentration in der Flüssigkeit akkumuliert worden sind, sinkt die Jodausbeute um schließlich einem konstanten Wert von etwa  $G = 1$  zu streben<sup>18)</sup>. Die Anfangswerte für  $G(1/2 \text{ J}_2)$  betragen zwischen 1,2 (Methyljodid)<sup>19)</sup> und 2–5 (höhere Jodide) je nach der Struktur des Alkylrests<sup>19)</sup>. Die Ausbeute wird um so größer, je größer die Zahl der H-Atome am  $\beta$ -C-Atom ist<sup>18, 20)</sup>. Durch die Reaktionen



kann die Jodabscheidung jedoch nicht befriedigend erklärt werden. Denn das abgeschiedene Jod würde gemäß Gl. 9 rasch zurückreagieren, sobald es zu Beginn der Bestrahlung in kleiner Menge (ca.  $10^{-6}$  mol/l) angereichert ist. Die Jodabscheidung sollte deshalb bereits nach sehr kleinen Dosen zum völligen Stillstand kommen. Die beobachtete Konstanz der Jodausbeute weist darauf hin, daß ein anderer Mechanismus zur Bildung von Jod führt. Da Jodwasserstoff als Zersetzungprodukt beobachtet wurde<sup>18, 21)</sup>, erscheint



möglich. Diese Reaktion ist bereits bei der Photolyse des Äthyljodids beobachtet worden. Die Bildung des Jodwasserstoffs wird auf eine molekulare Zersetzung der Alkyljodide gemäß



zurückgeführt, die neben der radikalischen Dissoziation (15) abläuft. Nach diesem Mechanismus konkurrieren der gebildete Jodwasserstoff und das abgeschiedene Jod um die freien Radikale R aus (15) und die beobachtete Jodausbeute ist die Differenz zwischen der Jodbildung nach (17) und (16) und dem Jodverbrauch nach (9). Je größer das Verhältnis  $\text{HJ}/\text{J}_2$  in der Lösung ist, desto größer ist die Jodausbeute. Dieses Verhältnis läßt sich ändern, wenn dem Alkyljodid HJ oder  $\text{J}_2$  bereits vor der Bestrahlung zugefügt wird; hierdurch wird die  $\text{J}_2$ -Ausbeute erhöht bzw. erniedrigt. Der molekulare Mechanismus (18) hat um so mehr Anteil an der Strahlerzeugung, je größer die Zahl der  $\beta$ -ständigen H-Atome ist. Bei hohen Strahlendosen ist soviel Olefin in der Lösung angesammelt, daß seine Reaktion mit HJ unter Rückbildung des Alkyljodids mit (17) konkurriert kann. Die Folge ist eine geringere stationäre HJ-Konzentration und dementsprechend eine verringerte Jodausbeute bei hohen Dosen.

<sup>15)</sup> P. Sue u. E. Saeland, Bull. Soc. Chim. France 1949, 437.

<sup>16)</sup> M. Lefort, P. Bonet-Maury u. M. Frille, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 226, 1904 [1948].

<sup>17)</sup> R. H. Schuler u. W. H. Hamill, J. Amer. chem. Soc. 74, 6171 [1952].

<sup>18)</sup> E. O. Hornig u. J. E. Willard, ebenda 79, 2429 [1957].

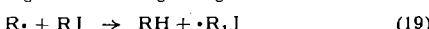
<sup>19)</sup> R. H. Schuler u. R. C. Petry, ebenda 78, 3954 [1956].

<sup>20)</sup> E. L. Cochran, W. H. Hamill u. R. R. Williams, ebenda 76, 2145 [1954].

<sup>21)</sup> R. J. Hanrahan u. J. E. Willard, J. Amer. chem. Soc. 79, 2434 [1957].

## Reaktionen heißer Radikale<sup>22)</sup>

Die Reaktionen (9) und (17) sind Reaktionen thermischer Radikale; sie lassen sich durch die klassische Kinetik stationärer Zustände beschreiben: Die Radikale diffundieren nach ihrer Bildung in der Bahn eines ionisierenden Teilchens in die Lösung und ihre Reaktionen lassen sich durch konventionelle bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten  $k = k_0 e^{-A/RT}$  charakterisieren. (9) und (17) haben sehr geringe Aktivierungsenergien. Der Wasserstoff-Entzug (19)



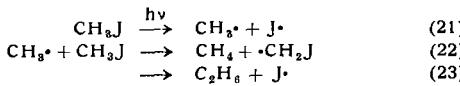
gefolgt von



( $R_1 = R$  minus 1 H-Atom), der eine hohe Aktivierungsenergie hat, kann deshalb mit (9) und (17) nicht konkurrieren, obgleich der Reaktionspartner  $RJ$  in viel größerer Konzentration vorhanden ist als die Reaktionspartner der Radikale in (9) und (17). Nun weisen aber sowohl die Radiolyse als auch die Photolyse<sup>20, 23-25)</sup> der Alkyljodide gewisse Züge auf, die sich durch die Kinetik stationärer Zustände allein nicht beschreiben lassen. Vielmehr müssen zusätzlich diffusionskontrollierte Prozesse gefordert werden, was an einigen Beispielen erläutert sei:

a) Nach dem oben beschriebenen Konkurrenzmechanismus der Jodbildung sollte die Jodausbeute beliebig klein gehalten werden können, wenn für eine ausreichend hohe anfängliche Jodkonzentration oder für geringe  $HJ$ -Konzentration (hohe Dosen) gesorgt wird. Jedoch wird unter diesen Umständen immer noch Jod mit endlicher Geschwindigkeit abgeschieden. Es wird deshalb angenommen, daß die nach (15) gebildeten freien Radikale „heiß“ sind, d. h. in einem angeregten Zustand oder mit erheblicher kinetischer Energie entstehen<sup>21)</sup>. Solange ein Radikal heiß ist, bringt es genügend Energie mit, um Reaktionen hoher Aktivierungsenergie einzuleiten, d. h. Reaktionen heißer Radikale haben keine Aktivierungsenergie. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  wird deshalb nur durch den Frequenzfaktor  $k_0$  bestimmt, der neben einem sterischen Anteil von der Kollisionsfrequenz bzw. der Diffusionszeit, die zur Annäherung der beiden Reaktionspartner notwendig ist, abhängt. Im allgemeinen werden heiße Radikale durch Zusammenstöße mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen rasch thermalisiert; Reaktionen heißer Radikale finden deshalb nur in der unmittelbaren Nähe ihres Entstehungsorts statt. Reaktion (19) kann mit der Thermalisierung der heißen Radikale durch Zusammenstöße mit Alkyljodid-Molekülen konkurrieren. Durch die nachfolgende spontane Zersetzung des Radikals  $R_1 J$  wird Jod abgeschieden. Nach diesem Mechanismus wird Jod freigesetzt ohne daß eine Möglichkeit zur Rückbildung des Alkyljodids besteht. Reaktionen (9) und (17) können wegen der zu kleinen  $J_2$ -bzw.  $HJ$ -Konzentrationen mit (19) und mit der Thermalisierung nicht um die Radikale konkurrieren, solange diese heiß sind.

b) Bei der Photolyse des Methyljodids entsteht Methan als Hauptprodukt (Quantenausbeute 0,02) neben Methylenjodid (0,013), Jod (0,008) und Äthan (0,007). Die Ausbeuten der gasförmigen Produkte sind unabhängig von der Jodkonzentration in der Lösung, was darauf hinweist, daß sie nicht über thermische Radikale gebildet werden. Die Ausbeuten steigen ferner mit fallender Wellenlänge des eingestrahlten UV-Lichts. Die Methan- und Äthan-Bildung werden deshalb auf Reaktionen heißer Methyl-Radikale mit Molekülen des Lösungsmittels zurückgeführt<sup>24)</sup>:



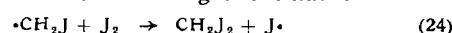
<sup>22)</sup> Zur Theorie solcher Reaktionen vgl. J. L. Magee u. W. H. Hamill, J. chem. Physics 37, 1380 [1959].

<sup>23)</sup> R. D. Schultz u. H. A. Taylor, J. chem. Physics 18, 194 [1950]; D. L. Burnbury, R. R. Williams u. W. H. Hamill, J. Amer. chem. Soc. 78, 6228 [1956]; R. H. Luebbe u. J. E. Willard, ebenda 81, 761 [1959].

<sup>24)</sup> R. H. Schuler u. C. T. Chmiel, J. Amer. chem. Soc. 75, 3792 [1953].

<sup>25)</sup> R. F. Pottie, W. H. Hamill u. R. R. Williams, ebenda 80, 4224 [1958].

Methylenjodid wird anschließend gebildet nach:



c) Bei der Radiolyse des Methyljodids ist Jod das Hauptprodukt. Ferner entstehen Äthan (90% der Jodausbeute), Methan (47%), Wasserstoff (6,7%), Äthylen (6,7%), Acetylen (2,6%) und geringe Mengen Methylenjodid und höherer Kohlenwasserstoffe<sup>26)</sup>. Die Bildung des Äthans und der höheren Kohlenwasserstoffe wird auf diffusions-kontrollierte Reaktionen gebildeter Ionen mit Lösungsmittel-Molekülen zurückgeführt, die im Falle der Photolyse nicht stattfinden<sup>27)</sup>.

Die bei der Radiolyse der Alkyljodide entstehenden thermalierten C-Radikale lassen sich identifizieren, wenn  $^{131}\text{J}$  als Radikalfänger zugesetzt wird und die nach (9) entstehenden markierten Jodide durch Destillation getrennt werden<sup>28)</sup>. Das markierte Jodid der Ausgangssubstanz entsteht dabei am häufigsten entsprechend der bevorzugten Dissoziation in der C–J-Bindung (strahlungsinduzierter Austausch von Jodatomen zwischen dem Alkyljodid und zugefügtem markiertem Jod). In geringer Menge entstehen auch markierte Jodide niedrigerer C-Atomzahl entsprechend Dissoziationen des Alkyljodids in seinem C-Gerüst. In der Gasphase ist der relative Anteil der C–C-Dissoziationen größer als in der flüssigen Phase. Je größer der Alkylrest ist, desto weniger markiertes  $\text{CH}_3\text{J}$  wird gebildet, da neben der Abspaltung der endständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppe andere Dissoziationen im C-Gerüst immer häufiger auftreten. Die Radiolyse der Alkyljodide im festen Zustand ist von Willard und Mitarbeitern<sup>18, 29)</sup> untersucht worden. Unterschiedliche Ausbeuten wurden bei der Bestrahlung im kristallisierten und im Glas-Zustand beobachtet. Es wird angenommen, daß heiße Radikale im Kristall gewisse Stellen der benachbarten Alkyljodid-Molekülen bevorzugt angreifen, während solche spezifischen Reaktionen bei der willkürlichen Anordnung der Moleküle im Glaszustand nicht möglich sind.

## Mono-Brom- und -Chlor-Verbindungen

Die Radiolyse der Mono-brom- und -chlor-alkane ist weniger erforscht als die der Jodide. Aus den Bromiden entstehen Bromwasserstoff und geringe Mengen Brom<sup>17)</sup>. In Gegenwart von Triphenylimethan, das als Radikalfänger wirkt, wird die HBr-Ausbeute auf das 10-fache erhöht<sup>17)</sup>. Bei der Radiolyse der normalen und verzweigten Butylbromide entstehen Butan bzw. Isobutylen als Hauptprodukte neben geringen Mengen verschiedener Dibromide<sup>30)</sup>. Isobutylbromid isomerisiert weitgehend zu t-Butylbromid<sup>30)</sup>. Aus den geradkettigen Isomeren der Butylchloride wird n-Butan, aus den verzweigten Isomeren i-Butan gebildet; das abgespaltene Chlor erscheint in Form von HCl und Dichlorbutanen<sup>30a)</sup>. Bei der Radiolyse von n- und i-Propylchlorid entsteht HCl mit  $G = 3,38$  bzw.  $3,82^{31})$ ; in Gegenwart von markiertem HCl tritt ein Austausch der Chlor-Atome unter dem Einfluß von  $\gamma$ -Strahlen<sup>31)</sup> ein.

## Poly-Halogenide

### Tetrachlorkohlenstoff

Als Produkte der Radiolyse treten in allen drei Phasen Chlor und Hexachloräthan auf<sup>32-35)</sup>. In Gegenwart von Stickstoffmonoxyd wird Trichlor-nitrosomethan gebil-

<sup>26)</sup> R. C. Petry u. R. H. Schuler, ebenda 75, 3796 [1953].

<sup>27)</sup> R. H. Schuler, J. chem. Physics 26, 245 [1957].

<sup>28)</sup> L. H. Gevantman u. R. R. Williams, J. physic. Chem. 56, 569 [1952].

<sup>29)</sup> T. O. Jones, R. H. Luebbe, J. R. Wilson u. J. E. Willard, ebenda 62, 9 [1958].

<sup>30)</sup> W. S. Wilcox, Radiation Research 10, 112 [1959].

<sup>30a)</sup> E. B. Dismukes u. W. S. Wilcox, Radiation Research 11, 754 [1959].

<sup>31)</sup> R. E. Johnson u. C. E. Miller, J. physic. Chem. 63, 641 [1959].

<sup>32)</sup> J. W. Schulte, J. Amer. chem. Soc. 79, 4643 [1957].

<sup>33)</sup> W. Mund in: Actions chimiques et biologiques des radiations, herausg. von W. Haissinsky, Ser. 2, Masson et Cie., Paris 1956, S. 53.

<sup>34)</sup> A. V. Zimin u. Z. S. Egorova: Symposium on Radiation Chemistry, Acad. Sci. UdSSR, 7, 207 [1955].

<sup>35)</sup> W. Cooper u. W. H. Stafford, Proc. Inter. Confer. United Nations, Genf 29, 115 [1958].

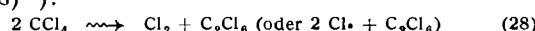
det<sup>36</sup>), wodurch das  $\text{CCl}_3$ -Radikal als Zwischenkörper nachgewiesen ist:  $\text{CCl}_4 \rightsquigarrow \text{CCl}_3 + \text{Cl}\cdot$  (25)



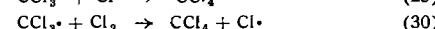
Als Radikalfänger ist auch radioaktiv markiertes Chlor verwendet worden<sup>32</sup>:



Durch Bestimmung der Ausbeuten des Trichlor-nitroso-methans (3,3-MeV-Elektronen) und des eingebauten aktiven Chlors ( $\gamma$ -Strahlung) ergaben sich G-Werte von 4,5 bzw. 3,5 für Reaktion (25). Da Hexachloräthan selbst in Gegenwart dieser Radikalfänger gebildet wird, ist anzunehmen, daß flüssiger Tetrachlorkohlenstoff teilweise auch nach einem molekularen Mechanismus zersetzt wird (G = 0,8)<sup>32</sup>:



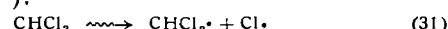
Die  $\text{Cl}_2$ - und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ -Ausbeuten in reinem Tetrachlorkohlenstoff betragen nur 0,8 bzw. 0,9 Moleküle pro 100 eV ( $\gamma$ -Strahlung)<sup>35</sup>. Offenbar wird Tetrachlorkohlenstoff recht effektiv zurückgebildet:



Ähnlich den erwähnten Radikalfängern werden auch andere gelöste Stoffe chemisch mit höheren Ausbeuten verändert als auf Grund der Zersetzung des reinen Tetrachlorkohlenstoffs zu erwarten wäre. In Mischungen von  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CBr}_4$  wird mehr Brom und weniger Chlor frei gemacht als in den reinen Komponenten<sup>34</sup>). In Gemischen mit Kohlenwasserstoffen wird Chlorwasserstoff gebildet<sup>37, 38, 35</sup>). In Gemischen mit Alkoholen werden HCl und Aldehyde gebildet, bei Gegenwart von Sauerstoff entstehen zusätzlich Peroxyde und Ketone im Verlauf einer Kettenreaktion<sup>39</sup>). Makromolekulare Stoffe werden in Tetrachlorkohlenstoff rasch abgebaut<sup>40, 41</sup>). Gelöstes Diphenyl-pikryl-hydrazyl wird mit G = 25, in Gegenwart von Sauerstoff mit G = 33 umgewandelt<sup>42</sup>).  $\text{CCl}_4$  beschleunigt gewisse Kettenreaktionen, z. B. die Polymerisation von Vinylverbindungen<sup>43</sup>), die Autoxydation des Cyclohexens<sup>44</sup>), und die Sulfochlorierung von Kohlenwasserstoffen in Lösung<sup>45</sup>). Geringe Zusätze von  $\text{CCl}_4$  erhöhen die Radikalausbeute (gemessen durch den Diphenyl-pikryl-hydrazyl-Verbrauch) in Benzol<sup>46</sup>).

### Chloroform

Als primärer Schritt wird die Spaltung einer  $\text{CCl}$ -Bindung angenommen<sup>35, 47</sup>:



Das Cl-Atom bildet Chlorwasserstoff nach:



In Gegenwart von NO werden sowohl die  $\text{CHCl}_2\cdot$  als auch die  $\text{CCl}_3$ -Radikale abgefangen unter Bildung von Dichlor-nitrosomethan und Dichlor-formaldoxim bzw. Trichlor-nitrosomethan<sup>38</sup>). Die Bildung von HCl nach einem Kettenmechanismus<sup>37</sup>) ist auf Grund neuerer Arbeiten nicht mehr anzunehmen. Denn G(HCl) in reinem Chloroform beträgt nur 4,3<sup>35</sup> bis 5,4<sup>47</sup> ( $\gamma$ -Strahlung). Cooper und Stafford<sup>35</sup>) haben Reaktionsprodukte gefunden, die durch verschiedene Kombinationen der Cl-,  $\text{CHCl}_2\cdot$  und  $\text{CCl}_3$ -Radikale nach (31) und (32) entstehen:  $\text{CCl}_4$  (G < 0,1), sym.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$

<sup>36</sup> A. Henglein, Intern. J. appl. Radiation and Isotopes, im Druck.

<sup>37</sup> G. Cronheim u. P. Günther, Z. physik. Chem. 9, 201 [1930].

<sup>38</sup> P. Günther, Von der Horst u. G. Cronheim, Z. Elektrochem. 34, 616 [1928].

<sup>39</sup> K. Hannerz, Res. Corresp. Suppl. zu Research 9, 1 [1956].

<sup>40</sup> A. Henglein, Ch. Schneider u. W. Schnabel, Z. physik. Chem. N.F. 12, 339 [1957].

<sup>41</sup> A. Henglein u. Ch. Schneider, ebenda 18, 56 [1958]; 19, 367 [1959].

<sup>42</sup> L. Bouby, A. Chapiro, M. Magat, E. Migirdicyan, A. Prevot-Bernas, L. Reinisch u. J. Sebban, Proc. Inter. Confer. United Nations, Genf 7, 526 [1955].

<sup>43</sup> S. S. Medvedev, J. Chim. physique 52, 677 [1955]; Kh. S. Bagdasarian, T. S. Nikitina u. V. A. Krongauz, Proc. of the 1st all-union conference on radiation chemistry, Moskau 1957, S. 203.

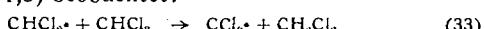
<sup>44</sup> M. Brun u. R. Montarnal, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 247, 2361 [1958].

<sup>45</sup> A. Henglein u. H. Url, Z. phys. Chem. N.F. 9, 285 [1956].

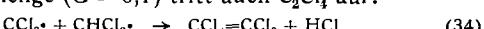
<sup>46</sup> M. Magat, L. Bouby, A. Chapiro u. N. Gislon, Z. Elektrochem. 62, 307 [1958].

<sup>47</sup> A. Henglein u. H. Mohrhauer, Z. physik. Chem. N.F. 18, 43 [1958].

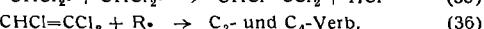
(0,6),  $\text{C}_2\text{HCl}_5$  (0,9), und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  (2,4). Ferner wurde Methylen-chlorid (G = 1,3) beobachtet:



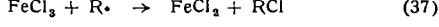
In geringer Menge (G = 0,1) tritt auch  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  auf:



Schließlich wurden Verbindungen der  $\text{C}_3$ - und  $\text{C}_4$ -Serie gefunden, was auf Reaktionen ungesättigter  $\text{C}_2$ -Verbündungen zurückgeführt wird:



Aus diesen Ausbeuten im reinen Chloroform läßt sich leicht ableiten, daß etwa 5,4 Moleküle pro 100 eV absorbierte Energie gemäß (31) zersetzt werden. Nun ist in der Literatur eine Reihe von G-Werten für den Verbrauch gelöster Radikalfänger zu finden, die je nach ihrer Interpretation mit obigem G-Wert übereinstimmen oder eine wesentlich größere Strahlenempfindlichkeit des Chloroforms anzeigen scheinen. Nach dem Mechanismus (31) bis (32) entstehen zwei Radikale pro Primärakt (31), d. h. 10,8 Radikale pro 100 eV. Eisen(III)-chlorid, das mit organischen Radikalen oft gemäß



reagiert, wird jedoch nur mit G = 4,7<sup>48</sup>) verbraucht. Dies ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß nicht alle organischen Radikale  $\text{FeCl}_3$  reduzieren; vielmehr erscheint es möglich, daß ein Teil der erzeugten Radikale (Cl-Atome) gebildetes  $\text{FeCl}_2$  zurückoxydiert. Jod wird mit G = 7,5 Atome/100 eV verbraucht, was dem theoretischen Wert von 10,8 näher kommt<sup>47</sup>). Diphenyl-pikryl-hydrazyl (DPPH) wird mit G = 21<sup>47</sup>) bis 32<sup>42</sup>) verbraucht. Dies mag auf eine höhere Zersetzungswertigkeit des Chloroforms hinweisen, indem anzunehmen ist, daß im reinen Chloroform eine effektive Rückbildung eintritt, die in Gegenwart von DPPH nicht mehr möglich ist<sup>47</sup>). Andererseits mag es sein, daß DPPH mit Cl-Atomen so langsam reagiert, daß diese auch in Gegenwart von DPPH nach (32) mit Chloroform  $\text{CCl}_3\cdot$ -Radikale und HCl bilden. Da HCl mit zwei Molekülen DPPH reagiert, würden in diesem Falle 4 DPPH-Moleküle pro Primärakt (31) umgesetzt; der zu erwartende G-Wert des DPPH-Verbrauchs  $5,4 \cdot 4 = 21,6$  stimmt mit dem beobachteten tatsächlich überein. Schließlich sei noch erwähnt, daß die Auslösung der Polymerisation gelöster Vinyl-Verbindungen mit etwa G = 20 verläuft<sup>49</sup>). Ungeklärt ist die Tatsache, daß die HCl-Ausbeute bei kleinen Dosen mit steigender Jod-Konzentration oberhalb ca.  $10^{-3}$  mol/l ansteigt, um bei  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l G = 31 zu erreichen; bei höheren Jod-Konzentrationen nimmt G(HCl) wieder ab<sup>47</sup>). Es sei erwähnt, daß dieser Effekt bei Jodkonzentrationen auftritt, bei denen auch in Kohlenwasserstoffen Unregelmäßigkeiten in der Bildung verschiedener Reaktionsprodukte beobachtet wurden<sup>2</sup>).

In Gegenwart von Sauerstoff werden HCl und organische Säuren durch eine Kettenreaktion gebildet<sup>37, 50</sup>), in der Peroxyde als Zwischenkörper auftreten<sup>51</sup>). Jod und DPPH sowie zahlreiche andere organische Stoffe hemmen die Kette. Die gebildete Säure läßt sich mit Wasser extrahieren und durch einen pH-Indikator sehr empfindlich optisch nachweisen. Chemische Dosimeter, die auf diesem Prinzip beruhen, enthalten geringe Mengen von Resorcin-Derivaten; hierdurch wird zwar die Kettenlänge der Reaktion herabgesetzt, jedoch weitgehende Unabhängigkeit des Dosimeters von der Dosisleistung und gute thermische Stabilität erreicht. Dosen von 10 r sind noch nachweisbar; Linearität zwischen Umsatz und Dosis wird bis zu  $2 \cdot 10^5$  r erreicht. Dosimeter dieser Art sprechen auf  $\gamma$ -Strahlung an, während sie gegen schnelle Neutronen weitgehend unempfindlich sind<sup>52</sup>). Bei einer anderen Dosimeter-Type werden die oxydierenden Zwischenkörper der Radiolyse zur Oxydation eines gelösten Leuko-Farbstoffs benutzt. Sehr große Strahlenempfindlichkeit besitzt das System Bromoform-Leuko-Kristall-violett<sup>53</sup>).

Die Einwirkung von 37 r auf DPPH-haltiges Chloroform ist noch nachweisbar<sup>54</sup>); dieses System ist aber wegen seines starken Nach-Effekts nicht als Dosimeter geeignet<sup>55</sup>). Chapiro und Mitarbeiter

<sup>48</sup> E. A. Cherniak, E. Collinson, F. S. Dainton u. G. M. Meaburn, Proc. Chem. Soc. 1958, 54.

<sup>49</sup> S. S. Medvedev, Inter. Conference on Radioisotopes in Scientific Research, Paris, Sept. 1957, vgl. Angew. Chem. 70, 79 [1958].

<sup>50</sup> G. V. Taplin in: Radiation Dosimetry, herausg. von G. J. Hine u. G. L. Brownell, Acad. Press Inc. Publishers, New York 1956.

<sup>51</sup> J. W. Schulte, J. F. Suttle u. R. Wilhelm, J. Amer. chem. Soc. 75, 2222 [1953].

<sup>52</sup> S. C. Sigaloff, Nucleonics 14, No. 10, 54 [1956].

<sup>53</sup> J. F. Suttle, U. S. Atomic Energy Commission Report LA 1615 [1954].

<sup>54</sup> A. Chapiro, J. W. Boag, M. Ebert u. L. H. Gray, J. Chim. physique 50, 468 [1953].

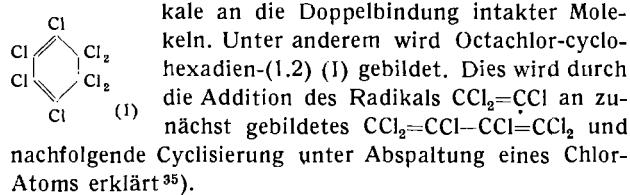
<sup>55</sup> L. Bouby u. A. Chapiro, ebenda 52, 645 [1955].

ter<sup>54–56</sup>) haben an diesem System den Einfluß der Dosisleistung auf die „kritische“ Konzentration des Radikalfängers untersucht, unterhalb der die freien Radikale durch Reaktionen untereinander deaktiviert werden. Die kritische Konzentration steigt, wie theoretisch zu erwarten ist, mit steigender Dosisleistung.

### Andere Poly-Chloride

Die  $\gamma$ -Radiolyse des Methylchlorids verläuft ähnlich wie die des Chloroforms<sup>35</sup>). HCl ist das häufigste Zersetzungprodukt ( $G = 4,9$ ). Unter den nicht gasförmigen Produkten befinden sich sym.  $C_2H_2Cl_4$  (3,8), 1.1.2- $C_2H_3Cl_3$  (0,8) und sym.  $C_2H_4Cl_2$  (0,3) sowie  $CH_3Cl$  und  $CHCl_3$ . Ferner treten ebenfalls Verbindungen der  $C_3$ - und  $C_4$ -Serie auf.

In Tetrachloräthylen ist die Dissoziation einer C–Cl-Bindung der primäre Schritt. Die endgültigen Reaktionsprodukte entstehen durch Anlagerung der Radikale an die Doppelbindung intakter Molekülen. Unter anderem wird Octachlor-cyclohexadien-(1.2) (I) gebildet. Dies wird durch die Addition des Radikals  $CCl_2=CCl$  an zu-



Vinylidenchlorid liefert unter  $\gamma$ -Bestrahlung ein Hochpolymeres mit einem G-Wert von mehr als 1000<sup>35</sup>). Trichloräthylen bildet HCl, explosive Gase (wahrscheinlich Chlor-acetylene) und Oligomere (Kettenlänge < 4) mit einem Gesamt-G-Wert von ca. 30<sup>35</sup>). Cis- und trans-Dichloräthylen bilden mehrere flüssige Oligomere. Im trans-Isomeren wird auch ein festes Polymeres erzeugt ( $G = 150$  bis 220)<sup>35</sup>). Unter den niedermolekularen Radiolyseprodukten befinden sich  $H_2$  ( $G = 0,027$ ),  $C_2H_3Cl$  (0,39),  $C_2HCl$  (1,0),  $C_2Cl_2$  (<0,01),  $C_2H_2$  (2,0), HCl (1,4) und sym.  $C_2H_2Cl_4$  (0,4)<sup>57</sup>.

Chlorwasserstoff entsteht auch bei der Bestrahlung chlor-reicher Verbindungen in Alkohol- und Aceton-Lösung<sup>58,59</sup>). Die Ausbeute ist abhängig von der Konzentration, der Zahl der Halogenatome im Molekül und der Art ihrer Bindung. Zwischen Ausbeute und Konzentration besteht ein exponentieller Zusammenhang; bei hohen Dosen strebt die Ausbeute einem konstanten Grenzwert zu. Eine quantitative Beschreibung solcher Systeme gelingt, wenn gleichzeitige direkte und indirekte Strahlenwirkung auf die gelöste Chlor-Verbindung angenommen werden.

In festen p-Halogenbenzolen<sup>60</sup>) und in Hexachlorhexan<sup>61</sup>) werden durch  $\gamma$ -Strahlung Stoffe gebildet, die Änderungen in der Resonanz-Intensität der Kernquadrupol-Spektren hervorrufen; aus selben Untersuchungen ließen sich Schlüsse auf die Strahlenempfindlichkeit jener Verbindungen ziehen.

### Polyfluor-Verbindungen

Die Strahlenchemie der Polyfluor-Verbindungen, die ja gegen Hitze und Licht so beständig sind, ist bisher nur spärlich bearbeitet worden. Die C–F-Bindung ist erwartungsgemäß stabiler gegen ionisierende Strahlung als die C–Cl- und C–J-Bindung<sup>62</sup>). Sie scheint auch stabiler zu sein als die C–H-Bindung; in Polyfluoräthylen z. B. beobachtet man einen raschen Abbau durch Aufbrechen der C–C-Bindungen<sup>63</sup>), während in Polyäthylen Vernetzung durch Aufspaltung von C–H-Bindungen der vorherrschende Prozeß ist. Bei der Reaktorbestrahlung von  $C_7F_{16}$ ,  $C_8F_{16}O$  und  $(C_4F_9)_N$  wurden Reaktionsprodukte beobachtet, die teils niedriger teils höher sieden als die

<sup>56</sup>) A. Chapiro, Radiation Research 6, 11 [1957]; J. Chim. physique 51, 165 [1954].

<sup>57</sup>) J. H. Futrell u. A. S. Newton, Report UCRL-8362 [1958].

<sup>58</sup>) W. Minder, J. Chim. physique 48, 423 [1951]; Brit. J. Radiology 24, 435 [1951].

<sup>59</sup>) W. Minder u. H. Heydrich, Disc. Faraday Soc. 12, 305 [1952].

<sup>60</sup>) J. Depireux, Bull. Acad. Roy. Belg. (Classe Sci.) 43, 751 [1957].

<sup>61</sup>) J. Duchesne, A. Monfils u. J. Depireux, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 243, 259 [1956].

<sup>62</sup>) J. H. Simons u. E. H. Taylor, J. physic. Chem. 63, 636 [1959].

<sup>63</sup>) C. D. Bopp u. O. Sisman, Nucleonics 13, No. 10, 51 [1955].

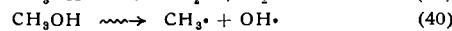
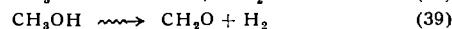
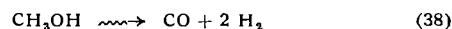
Ausgangssubstanz; Fluor und Tetrafluorkohlenstoff befanden sich nicht unter den Radiolyseprodukten. Es wird daher geschlossen, daß keine C–F-Bindungen in diesen Substanzen angegriffen wurden<sup>62</sup>). Fluor wird aus Tetrafluorkohlenstoff mit  $G = 0,28$  entwickelt<sup>64</sup>).

Die Radikalausbeute (gemessen nach der DPPH-Methode) in Mischungen von Fluor-Verbindungen und Benzol sind geringer als in Mischungen der entspr. Chlor-Verbindungen<sup>65</sup>); daraus wurde auf eine hohe Strahlenresistenz der Fluor-Verbindungen geschlossen. Jedoch erscheint diese Interpretation fragwürdig, weil die Radikalausbeute in Mischungen von Benzol und anderen Flüssigkeiten meist keine lineare Funktion der Zusammensetzung ist<sup>66,68,69</sup>).

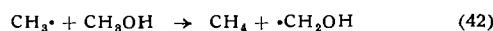
## Radiolyse der Alkohole

### Methanol

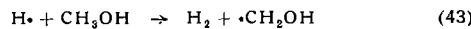
Bei der Zersetzung durch  $\gamma$ -Strahlen entstehen Wasserstoff ( $G = 4$  bis 5,4), Kohlenmonoxyd (0,11–0,16), Methan (0,24–1,23), Formaldehyd (1,3–2,0) und Äthylen glykol (3,0–3,6)<sup>67–69</sup>). Als Radikalfänger in Methanol sind Eisen(III)-chlorid<sup>68,69</sup>), Tetranitromethan<sup>70</sup>) und Benzochinon<sup>69</sup> geeignet; die so bestimmten G(R)-Werte betragen 6,1 bis 6,6 Radikale/100 eV. Untersuchungen über den Mechanismus der Methanol-Radiolyse gelangen ähnlich wie bei den bereits beschriebenen Untersuchungen an Wasser<sup>1</sup>), Kohlenwasserstoffen<sup>2</sup>) und den Alkyljodiden. Je nachdem, ob die Ausbeute eines Radiolyseprodukts durch Radikalfänger beeinflußt wird oder nicht, läßt sich erkennen, ob es durch Reaktionen primär erzeugter thermalisierte Radikale gebildet wird oder ob es zu den „molekularen“ Produkten zu rechnen ist, die im Verlauf sehr schneller Prozesse (Reaktionen heißer Radikale, Ionen-Reaktionen) entstehen. Die Ergebnisse solcher Untersuchungen<sup>68,69</sup>) lassen sich im wesentlichen durch die Annahme zweier molekulärer Zersetzungsmechanismen (38) und (39) und zweier radikalischer (40) und (41) erklären:



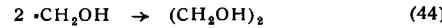
Dies läßt verstehen, warum die CO-Ausbeute durch Radikalfänger nicht beeinflußt wird. Formaldehyd ist ein weiteres molekulares Produkt<sup>71</sup>). Die Methan-Bildung geschieht durch



Da  $G(CH_4)$  durch Radikalfänger weitgehend herabgesetzt wird, ist anzunehmen, daß (42) im wesentlichen durch thermalisierte Methyl-Radikale aus (40) ausgelöst wird. Ein kleiner Teil des gebildeten Methans ist jedoch molekularen Ursprungs. Dasselbe gilt für den entwickelten Wasserstoff. Molekulares  $H_2$  wird im Verlauf von (38) und (39) gebildet, während Reaktion (43) als Folge von (41) Wasserstoff über freie H-Atome liefert:



Auch diese Reaktion kann zur Bildung molekularen Wasserstoffs beitragen, wenn ein Teil der H-Atome „heiß“ ist. Die Bildung von Glykol wird schließlich auf



<sup>64</sup>) P. C. Davidge, Harwell-Report AERE-C/R-1569 [1955].

<sup>65</sup>) P. Y. Feng, Proc. Second Intern. Confer. United Nations, Genf 29, 166 [1958].

<sup>66</sup>) A. Chapiro, ebenda S. 471.

<sup>67</sup>) W. R. McDonell u. S. Gordon, J. chem. Physics 23, 208 [1955].

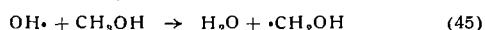
<sup>68</sup>) G. Meshitsuka u. M. Burton, Radiation Research 8, 285 [1958].

<sup>69</sup>) G. E. Adams u. J. H. Baxendale, J. Amer. chem. Soc. 80, 4215 [1958].

<sup>70</sup>) A. Henglein, J. Langhoff u. G. Schmidt, J. physic. Chem. 63, 980 [1959].

<sup>71</sup>) W. R. McDonell, J. chem. Physics 23, 208 [1955].

zurückzuführen sein.  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikale entstehen im Verlauf der Reaktionen (41), (42) und (43) sowie durch

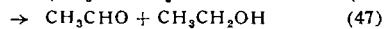


als Folge von (40). Ein kleiner Teil des Glykols ist molekularen Ursprungs. *Meshitsuka* und *Burton* nehmen Reaktionen angeregter Methanol-Moleküle mit Methanol zur Erklärung der molekularen Produkte an<sup>68</sup>). Nach *Adams* und *Baxendale*<sup>69</sup>) betragen die Ausbeuten für die radikalischen und molekularen Radiolyseprodukte:

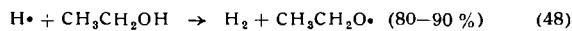
Produkt:	$\text{H} \cdot$	$\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3 \cdot$	$\text{H}_2$	$\text{CH}_2\text{O}$	$(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$
G:	2,4	2,7	1,0	1,7	2,05	0,2	0,2	0,15

### Höhere Alkohole

In flüssigem Äthanol werden gebildet: Wasser, Wasserstoff, Kohlenmonoxyd, Methan, Acetaldehyd, 2,3-Butandiol, Äthylen und Äthan<sup>72-75</sup>). In Gegenwart von Sauerstoff verläuft die Radiolyse rascher, und zwar werden nicht nur die Oxydationsprodukte mit größerer Ausbeute gebildet, sondern auch Wasserstoff<sup>72</sup>). Zusätzliche Reaktionsprodukte sind hier Peroxyde, Säuren und  $\text{CO}_2$ . Die wichtigste primäre Reaktion der Radiolyse des Äthanols ist der Bruch einer C–H-Bindung am  $\alpha$ -C-Atom unter Bildung eines H-Atoms und des  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikals. Hierfür sprechen Untersuchungen der paramagnetischen Resonanzabsorption von bestrahltem glasartigem Äthylalkohol<sup>76</sup>) sowie Untersuchungen über die Isotopenzusammensetzung des aus verschiedenartig deuterierten Äthanolen entwickelten Wasserstoffs<sup>77</sup>). Durch das  $\text{CH}_3\text{CHOH}$ -Radikal wird die Bildung von Acetaldehyd und vic. Glykol verständlich:



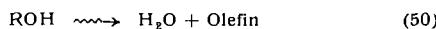
*Burr*<sup>77</sup>) schließt aus den Versuchen mit deuterierten Äthanolen, daß das oben erwähnte H-Atom einer intakten Molekel ein H-Atom bevorzugt an der Hydroxyl-Gruppe entreißt:



Die Disproportionierung zweier O-Radikale aus (48) soll dann ebenfalls zur Aldehyd-Bildung beitragen.

Die UV-Photolyse des  $\text{CH}_3\text{CHOH}$ -Radikals, das in glasartigem Äthanol bei tiefer Temperatur durch  $\gamma$ -Bestrahlung erzeugt wird, führt zu höheren Ausbeuten gasförmiger Radiolyse-Produkte<sup>78</sup>). Es wird angenommen, daß das  $\text{CH}_3\text{CHOH}$ -Radikal unter dem Einfluß von UV-Licht hauptsächlich in Formaldehyd und ein Methyl-Radikal zerfällt<sup>77b</sup>).

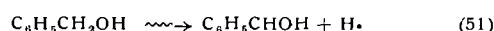
Bei der Radiolyse von 10 aliphatischen höheren Alkoholen durch 28-MeV-He-Ionen<sup>79</sup>) wurden hauptsächlich Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe als Reduktionsprodukte beobachtet. Oxydationsprodukte waren Aldehyde und Glykole in primären Alkoholen; Aldehyde, Ketone und Glykole in sekundären; Ketone und kleine Mengen Glykol in tertiären. Ferner entstehen immer Kohlenmonoxyd und Wasser. Die empfindlichsten Bindungen sind die CH- und CC-Bindungen am  $\alpha$ -C-Atom. Dies erklärt, warum praktisch nur vicinale Glykole gebildet werden und daß der aus normalen primären Alkoholen am häufigsten entstehende Kohlenwasserstoff ein C-Atom weniger enthält als die Ausgangssubstanz. Die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen wird unter anderem auf die Umlagerung



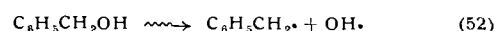
- <sup>72</sup>) N. A. Bach u. Y. I. Sirokin, Symposium on Radiation Chemistry, Acad. Sci. USSR, Moskau, 1, 135 [1955].
- <sup>73</sup>) W. R. McDonell u. A. S. Newton, J. Amer. chem. Soc. 76, 4651 [1954].
- <sup>74</sup>) G. E. Adams, J. H. Baxendale u. R. D. Sedgwick, J. physic. Chem. 63, 854 [1959].
- <sup>75</sup>) A. S. Newton u. W. R. McDonell, J. Amer. chem. Soc. 78, 4554 [1956].
- <sup>76</sup>) H. Zeldes u. R. Livingston, J. chem. Physics 30, 40 [1959].
- <sup>77</sup>) J. G. Burr, J. physic. Chem. 61, 1477 [1957].
- <sup>77b</sup>) R. H. Johnsen, J. physic. Chem. 63, 2088 [1959].
- <sup>77b</sup>) V. V. Voedovsky, Intern. Symposium on Free Radical Stabilization, Washington, D. C., 1959.

zurückgeführt. Sie tritt um so häufiger ein, je größer die Zahl der H-Atome am  $\beta$ -C-Atom ist. Mit steigender Kettenlänge nimmt die Bildung von Glykol ab, während mehr ungesättigte Produkte entstehen<sup>73</sup>). Die G(R)-Werte der Alkohole der  $C_1-C_6$ -Serie betragen 6,1 bis 6,9<sup>70,74</sup>); t-Butylalkohol hat eine niedrigere Radikalausbeute von 4,5<sup>74</sup>).

Die  $\gamma$ -Radiolyse des Benzylalkohols führt zu Benzaldehyd (G = 1,32), Dibenzyl (0,29), Benzylphenylcarbinol (0,68), meso-Hydrobenzoin (0,20) und  $D,L$ -Hydrobenzoin (0,22)<sup>78</sup>). Zur quantitativen Ausbeutemessung wurde eine Isotopenverdünnungsanalyse durchgeführt:  $^{14}\text{C}$ -markierter Benzylalkohol wurde bestrahlt. Zu verschiedenen Teilen wurden bekannte Mengen der inaktiven Reaktionsprodukte gegeben, die zugesetzten Stoffe alsdann abgetrennt und ihre spezifische Aktivität gemessen. Wie bei den aliphatischen Alkoholen ist eine bevorzugte Spaltung der C–H-Bindung am Carbinol-C-Atom anzunehmen:



Im Gegensatz zu den aliphatischen Alkoholen tritt aber auch die Spaltung der C–O-Bindung oft ein:



Dies ist auf die Resonanz-Stabilisierung des entstehenden Benzyl-Radikals zurückzuführen.

Kohlenhydrate werden sowohl im festen Zustand als auch in wässriger Lösung<sup>79</sup>) chemisch verändert. Z.B. werden  $D$ -Sorbit und  $D$ -Mannit selektiv an den endständigen primären Hydroxyl-Gruppen unter Bildung von Glucose und Galactose bzw.  $D$ -Mannose oxydiert. Arabinose und Xylose entstehen aus Sorbit und Arabinose aus Mannit<sup>80</sup>). Aus letzterem wird bei hohen Dosen Mannuronsäure gebildet. In den Disacchariden Saccharose, Maltose und Cellulose und dem Trisaccharid Raffinose ist die Glykosid-Bindung besonders empfindlich gegen ionisierende Strahlung<sup>80,81</sup>). Cholesterin wird in Gegenwart von Sauerstoff an der 5,6-Doppelbindung oxydiert, wobei im wesentlichen das epimere 7-Hydroxy-, das 7-Keto- und das  $5\alpha,6\beta$ -Dihydroxy-Derivat entstehen<sup>82</sup>). Cholinchlorid wird im festen Zustand durch Elektronen- oder  $\gamma$ -Strahlung sehr rasch zersetzt, wahrscheinlich durch eine Kettenreaktion<sup>83</sup>). Bei 150 °C verläuft diese Zersetzung mit geringerer Geschwindigkeit<sup>84</sup>).

### Ketone, Ester und Aldehyde

Die Photolyse einfacher Ketone und Ester ist eingehend erforscht worden<sup>85,86</sup>), wodurch die Deutung vieler kernstrahlen-chemischer Versuche erleichtert wird. Eine oft angewandte Methode bei diesen Untersuchungen ist die Bestrahlung deuterierter Verbindungen und Bestimmung der Isotopenzusammensetzung der entwickelten leichten Gase; hierdurch läßt sich der Mechanismus der Radiolyse oft in Details aufklären. Zum Beispiel entsteht aus Aceton<sup>87</sup>) und aus Essigsäure-methylester<sup>88</sup>) auch in Gegenwart von Radikalfängern Äthan. Dies ist auf die Kombination derjenigen Methyl-Radikale zurückzuführen, die im Verlauf von Ionisations- und Anregungsakten so nahe nebeneinander entstehen, daß sie untereinander reagieren bevor sie in die Lösung diffundieren, um dort ein Molekül eines Radikalfängers zu treffen. Verwendet man eine Mischung aus  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  und  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  bzw.  $\text{CH}_3\text{COOC}_D$  für solche

<sup>78</sup>) G. A. Swan, P. S. Timmons u. D. Wright, Proc. Second Inter. Confer. United Nations, Genf 29, 115 [1958].

<sup>79</sup>) Literatur vgl. G. O. Phillips, G. L. Mattok u. G. J. Moody, ebenda S. 92.

<sup>80</sup>) M. L. Wolfrom, W. W. Binkley, L. J. McCabe, T. M. Shen Han u. A. M. Michelakis, Radiation Research 10, 37 [1959].

<sup>81</sup>) M. L. Wolfrom, W. W. Binkley u. L. J. McCabe, J. Amer. chem. Soc. 81, 1442 [1959].

<sup>82</sup>) W. G. Dauben u. P. H. Payot, ebenda 78, 5657 [1956].

<sup>83</sup>) R. M. Lemmon, M. A. Parsons u. D. M. Chin, ebenda 77, 4139 [1955].

<sup>84</sup>) I. Serlin, Science [Washington] 126, 261 [1957].

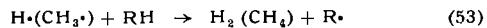
<sup>85</sup>) P. Ausloos, Can. J. Chem. 36, 383, 400 [1958].

<sup>86</sup>) M. H. J. Wijnen, J. chem. Physics 28, 271, 939 [1958].

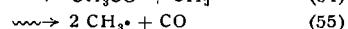
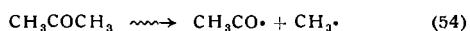
<sup>87</sup>) P. Ausloos u. J. F. Paulson, J. Amer. chem. Soc. 80, 5117 [1958].

<sup>88</sup>) P. Ausloos u. C. N. Trumbore, ebenda 81, 3866 [1959].

Versuche, so läßt sich aus der Isotopenzusammensetzung des gebildeten Äthans auf den Anteil der Äthan-Moleküle schließen, die durch Methyl-Radikale aus der gleichen Molekül der Ausgangsstoff bzw. aus verschiedenen Molekülen innerhalb der gleichen Ionisations- und Anregungsgruppe<sup>1)</sup> in der Bahn des ionisierenden Teilchens aufgebaut wurden. Gleichzeitig gibt die Isotopenzusammensetzung des entwickelten Wasserstoffs und Methans Auskunft über den Anteil heißer H-Atome bzw. CH<sub>3</sub>-Radikale an Reaktionen der Art (RH: Ausgangsstoff):

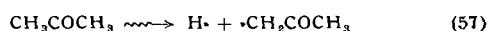


**Aceton<sup>87)</sup>:** Als primäre Zersetzungsreaktionen im Verlauf von Ionisationen und Anregungen werden angenommen:



(54) ist aus der Photochemie bekannt; diese Dissoziation geschieht wahrscheinlich aus einem niedrigen Tripletzustand. Reaktion (55) verläuft teilweise in zwei Schritten: Das zunächst nach (54) gebildete Acetyl-Radikal zerfällt gemäß:  $CH_3CO \cdot \rightarrow CH_3 \cdot + CO$  (56)

Diese Reaktion ist temperaturabhängig. Die im Verlauf von (54) bis (56) gebildeten Methyl-Radikale sind teilweise heiß. Schließlich ist auch



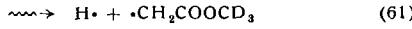
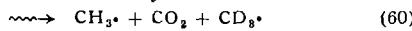
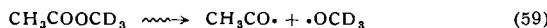
anzunehmen, wobei die meisten H-Atome bereits vor ihrer Thermalisierung nach (53) reagieren. Bei Konzentrationen oberhalb 10<sup>-2</sup> mol/l wirkt Aceton als Fänger für H-Atome in alkoholischer Lösung<sup>89)</sup>.

**Höhere Ketone<sup>87)</sup>:** Die Radiolyse des Methyläthylketons und des Diäthylketons verlaufen ähnlich. Bemerkenswert ist, daß unter den (54) entsprechenden Reaktionen in Methyläthylketon nur



stattfindet, während die Abspaltung der Methyl-Gruppe nicht eintritt. In Diäthylketon werden Äthan und CO mit großen Ausbeuten gebildet, was auf besondere Instabilität des zunächst gebildeten C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO-Radikals hinweist. In Ketonen, die  $\gamma$ -H-Atome enthalten (z. B. Methyl-n-propylketon) wird CO mit geringer Ausbeute entwickelt, während ungesättigte Kohlenwasserstoffe als Hauptprodukt entstehen. Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Photolyse dieser Verbindungen gemacht.

**Essigsäuremethylester-D<sub>3</sub><sup>88)</sup>:** Primäre Zersetzungsreaktionen sind:



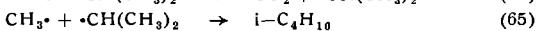
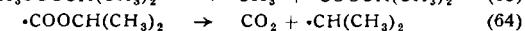
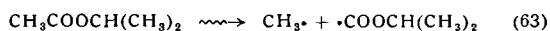
(59) und (60) erklären die Bildung molekularen Kohlenmonoxys und -dioxyds. (61) ist zu fordern, weil die nachfolgende Reaktion (53), die zu H<sub>2</sub> führt, durch Radikal-fänger beeinflußbar ist. (62) erklärt, daß die D<sub>2</sub>-Ausbeute nicht beeinflußbar ist. Äthan, Formaldehyd und Dimethyläther werden durch verschiedene Kombinations- und Disproportionierungs-Reaktionen der Radikale aus (59) bis (62) gebildet, wobei sich — wie oben erwähnt — zwischen Reaktionen von Radikalen aus gleichen oder verschiedenen Molekülen unterscheiden läßt.

**Isopropylacetat und Isopropenylacetat<sup>90)</sup>:** Vergleiche zwischen diesen Verbindungen geben Aufschluß über den Einfluß der C=C-Bindung auf die Radiolyse. Neben H<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub> werden Aceton, Acetaldehyd und

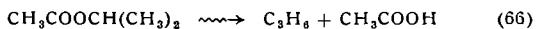
<sup>88)</sup> J. D. Strong u. J. G. Burr, ebenda 81, 775 [1959].

<sup>90)</sup> A. S. Newton u. P. O. Strom, J. physic. Chem. 62, 24 [1958].

Essigsäure gebildet. Aus dem gesättigten Ester entstehen auch Methylisopropyläther, i-Butan und Propen, aus dem ungesättigten Ester i-Buten, Propin und Propadien. Ferner liefert dieser Ester Polymere in 30-fach höherer Ausbeute als der gesättigte. Die Bildung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe wird auf die sehr schnell verlaufende Folge der Reaktionen (63) bis (65) zurückgeführt:



Eine weitere Umlagerung wird für die Bildung der C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe angenommen:

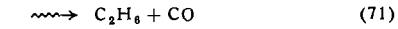
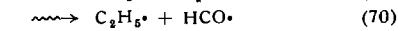
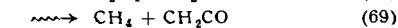
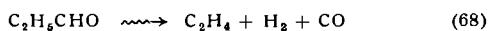


Die übrigen Reaktionsprodukte röhren von Reaktionen der Radikale aus der Spaltung der Alkoxy-acetyl-Bindung her:  $CH_3COOCH(CH_3)_2 \rightsquigarrow CH_3CO \cdot + \cdot OCH(CH_3)_2$  (67)



**Fettsäureester:** Untersuchungen über die Radiolyse langkettiger Carbonsäureester sind wegen der im folgenden erwähnten Hypothese der Strahlen-Genese des Erdöls, der Sterilisation fetthaltiger Naturstoffe und der Autoxydation ungesättigter Ester durch ionisierende Strahlung von Interesse<sup>91, 92)</sup>.

**Propionaldehyd<sup>93)</sup>:** Diese Verbindung scheint der einzige Vertreter der Aldehyde zu sein, dessen Radiolyse untersucht worden ist. Die Ausbeuten gasförmiger Produkte sind: G(H<sub>2</sub>) = 1,26, G(CH<sub>4</sub>) = 0,114, G(CO) = 1,6, G(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) = 0,34, G(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) = 1,12, G(C<sub>3</sub>-Verbindungen) = 0,05. Die primären Prozesse



wurden diskutiert. Dabei wurde offen gelassen, ob (69) über Methylradikale verläuft, die einer intakten Molekül ein H-Atom entreißen. Die CHO-Radikale aus (70) sind eine Quelle freier H-Atome



die anschließend H<sub>2</sub> bilden. Über die nicht flüchtigen Radiolyseprodukte der Aldehyde und Ketone ist kaum etwas bekannt. In älteren Arbeiten wird die Bildung polymerer Produkte und im Falle des Acetons die einer Säure erwähnt<sup>94)</sup>.

### Carbonsäuren

Die wesentlichen Prozesse sind hier die Decarboxylierung unter Bildung des Kohlenwasserstoffs und die Dehydrierung unter Bildung ungesättigter Säuren<sup>95)</sup>. Ferner werden Wasser und geringe Mengen niederer Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid gebildet. Bei der Radiolyse der Essigsäure durch energiereiche He-Ionen wurden z. B. folgende Ausbeuten beobachtet: G(H<sub>2</sub>) = 0,52, G(CH<sub>4</sub>) = 1,38,

<sup>81)</sup> R. S. Hannan u. J. W. Boag, Nature [London] 169, 152 [1952]; R. S. Hannan u. H. J. Shepherd, ebenda 170, 1021 [1952]; Trans. Faraday Soc. 49, 326 [1953]; Brit. J. Radiology 27, 36 [1954]; J. R. Chipault, O. S. Privett, G. R. Mizuno, E. C. Nickell u. W. O. Lundberg, Ind. Engng. Chem. 49, 1713 [1957]; J. F. Mead, Science [Washington] 115, 470 [1952]; A. Astrack, O. Sorbye, A. Brasch u. W. Huber, Food Research 17, 571 [1952]; D. A. Lang u. B. E. Proctor, J. Amer. Oil Chemist's Soc. 33, 237 [1956]; B. H. Polister u. J. F. Mead, J. Agric. Food Chem. 2, 119 [1954].

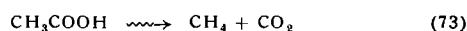
<sup>82)</sup> L. R. Dugan u. P. W. Landis, J. Amer. Oil Chemist's Soc. 33, 152 [1956]; H. T. Slover u. L. R. Dugan, ebenda 34, 333 [1957].

<sup>83)</sup> W. N. Patrick u. M. Burton, J. physic. Chem. 58, 424 [1954].

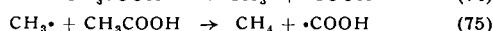
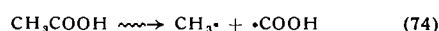
<sup>84)</sup> J. C. McLennan u. W. L. Patrick, Can. Research 5, 470 [1931]; A. Kailan, Mh. Chem. 35, 859 [1914].

<sup>85)</sup> C. W. Sheppard u. V. L. Burton, J. Amer. chem. Soc. 68, 1636 [1946]; W. L. Whitehead, C. Goodman u. I. A. Breger, J. Chim. physique 48, 184 [1951].

$G(CO) = 0,38$ ,  $G(CO_2) = 4,04$ ,  $G(C_2H_6) = 0,85$ ,  $G(H_2O) = 2,15^{96}$ ). In Gegenwart von Sauerstoff entstehen auch Aceton, Formaldehyd sowie Acetylperoxyde und Hydroperoxyde<sup>97</sup>). Die Decarboxylierung geschieht nicht nach einem molekularen Mechanismus:



sondern radikalisch:



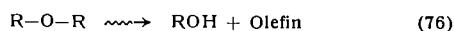
Dies ergab sich durch die Untersuchung der Isotopenzusammensetzung des aus verschiedenartig deuterierter Essigsäure entwickelten Methans<sup>98</sup>). Der Wasserstoff entsteht wahrscheinlich auch nach einem radikalischen Mechanismus, indem zunächst ein H-Atom aus einer Methyl-Gruppe abgespalten wird und dann einer intakten Molekel ein H-Atom an der Methyl-Gruppe entsteht<sup>98</sup>). Für den Radikal-Mechanismus (74) – (75) sprechen ebenfalls Untersuchungen über den Einfluß von Jod auf die  $\gamma$ -Radiolyse der Essigsäure: Die  $CO_2$ -Ausbeute wird durch Jod nicht beeinflußt, während die Methan-Ausbeute bis auf 20% erniedrigt wird; dies zeigt, daß 80% der Reaktionen nach (75) über thermalisierte Methyl-Radikale verlaufen<sup>98a</sup>).

Die Autoxydation der Ölsäure sowie anderer ungesättigter Säuren und ihrer Ester wird durch ionisierende Strahlung erheblich beschleunigt. Die Reaktionsprodukte (Hydroperoxyde und niedrigere Säuren) unterscheiden sich nicht von denjenigen, die bei der Autoxydation ohne Strahlung gebildet werden<sup>92</sup>).

Die Entstehung des Erdöls ist u. a. auf die Einwirkung natürlicher  $\alpha$ -Strahlung aus Sedimentär-Gesteinen auf feste organische Meeresablagerungen zurückgeführt worden<sup>99</sup>). Mehrere Arbeiten über Strahlenreaktionen in Fettsäuren beschäftigen sich mit dieser Hypothese<sup>96, 100, 101</sup>). Tatsächlich entstehen Kohlenwasserstoffe als Hauptprodukt der Radiolyse dieser Säuren, jedoch werden auch beträchtliche Mengen Wasserstoff entwickelt, während das Erdöl kaum Wasserstoff enthält. Jedoch mag es sein, daß zunächst gebildeter Wasserstoff zur Hydrierung ungesättigter Verbindungen in jenen Ablagerungen verbraucht wurde. Ungesättigte Verbindungen entstehen bei der Radiolyse der Fettsäuren; in Ölsäure wird z. B. Stearinsäure durch Strahlung erzeugt<sup>101</sup>.

## Äther

In den aliphatischen Äthern ist die Alkyl-Sauerstoff-Bindung gegen ionisierende Strahlung am empfindlichsten, im Gegensatz zu den Alkoholen, in denen die anderen Bindungen am Carbinol-C-Atom bevorzugt aufgespalten werden<sup>102, 103</sup>). Unter den gebildeten Kohlenwasserstoffen ist derjenige am häufigsten, der durch Aufspaltung der C–O-Bindung entsteht. Die  $H_2$ -Ausbeute nimmt mit steigender Verzweigung der aliphatischen Reste ab, während die Kohlenwasserstoff-Ausbeute ansteigt. Die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen wird auf die Umlagerung



zurückgeführt, die wie die entspr. Umlagerungen (18) und (50) der Alkyljodide und Alkohole mit steigender H-Atomzahl am  $\beta$ -C-Atom häufiger eintritt. Daneben werden auch

<sup>96</sup>) A. S. Newton, J. chem. Physics 26, 1764 [1957]; W. M. Garrison, W. Bennett, S. Cole, H. R. Haymond u. B. M. Weeks, J. Amer. chem. Soc. 77, 2720 [1955].

<sup>97</sup>) N. A. Bach u. V. V. Soraya, Symposium on Radiation Chemistry, Acad. Sci. USSR 7, 145 [1955].

<sup>98</sup>) J. G. Burr, J. physic. Chem. 61, 1481 [1957].

<sup>98a</sup>) R. H. Johnson, J. physic. Chem. 63, 2041 [1959].

<sup>99</sup>) C. W. Sheppard u. W. L. Whitehead, Bull. Amer. Assoc. Petroleum Geol. 30, 32 [1946].

<sup>100</sup>) I. A. Breger u. V. L. Burton, J. Amer. chem. Soc. 68, 1639 [1946]; I. A. Breger, J. physic. Chem. 52, 551 [1948].

<sup>101</sup>) V. L. Burton, J. Amer. chem. Soc. 71, 4117 [1949].

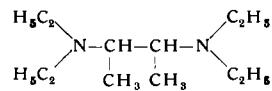
<sup>102</sup>) A. S. Newton, J. physic. Chem. 61, 1490 [1957].

Umlagerungen unter Wanderung von C-Radikalen diskutiert, z. B.:  $C_3H_7OC_3H \rightsquigarrow C_2H_4 + CH_3OC_3H_7$  (77) sowie zahlreiche Radikalreaktionen, die zu Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen und hochsiedenden Dimeren der Äther führen<sup>103</sup>).

## Präparatives

Aus den oben beschriebenen Beispielen ist zu erkennen, daß bei der Radiolyse meist eine große Anzahl von Reaktionsprodukten entsteht, was die präparative Anwendung ionisierender Strahlung erschwert. Bei präparativen Arbeiten ist ferner zu bedenken, daß die Reaktionsprodukte selbst strahlenempfindlich sind. Sie zersetzen sich um so rascher, je höher sie sich im Reaktionsgemisch anreichern, so daß sich meist keine Umsätze über 30% verwirklichen lassen. Ausnahmen sind Kettenreaktionen und in einigen Fällen indirekte Strahlenreaktionen an Stoffen in verdünnter Lösung. Trotz des komplizierten Verlaufs der Radiolyse lassen sich oft Produkte isolieren, die durch konventionelle Methoden noch nicht hergestellt worden oder schwierig zu erhalten sind. Manchmal ergibt sich ein nicht vorhersagbar günstiger Verlauf der Radiolyse: Aus Ölsäure wird zum Beispiel Heptadecen-8 gebildet<sup>104</sup>). Diese Strahlenreaktion scheint gegenwärtig die beste Darstellungsmethode für diesen Kohlenwasserstoff zu sein. In anderen Fällen sind gezielte Synthesen in Stoff-Gemischen möglich, wenn die wichtigsten Strahlenreaktionen in den einzelnen Komponenten bekannt sind. Das Prinzip der Abfang- und der Kombinations-Reaktionen ist bereits früher erwähnt worden<sup>2</sup>). Inzwischen sind präparative Arbeiten erschienen, denen ähnliche Gedanken zugrunde liegen, wofür einige Beispiele angeführt seien:

Ein oft angewandtes Prinzip ist die Kondensation zweier Moleküle unter Austritt eines leichten Reaktionsprodukts (Wasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff). Auf der Suche nach solchen Reaktionen wird man solche Partner auswählen, aus denen jeweils ein Atom (als Ion oder neutrales Teilchen) des zu eliminierenden Produkts durch Strahlung (auf direktem oder indirektem Wege) besonders leicht abgespalten wird. Das Kondensationsprodukt wird dann durch die Kombination der entsprechenden schweren Bruchstücke (Ionen oder Radikale) gebildet (Kombinationsreaktion). Als Beispiel sei die Bildung von Glykolen aus Alkoholen erwähnt, bei der  $H_2$  das leichte Reaktionsprodukt und das  $R-CHOH$ -Radikal der erwünschte reaktive Zwischenkörper der Kombination ist. Swan, Timmons und Wright<sup>105</sup>) haben diese Reaktion auf Triäthylamin angewandt in der Annahme, daß auch hier die CH-Bindung am  $\alpha$ -C-Atom leicht aufgespalten wird. Sie isolierten die meso-Form und das racemische Gemisch des noch nicht hergestellten 2,3-Bis-diäthyl-amino-butans:



Diese Substanz wurde dann auch durch Alkylierung von 2,3-Diaminobutan, das durch Reduktion von Dimethylglyoxim erhalten wird, hergestellt. Es ist jedoch augenscheinlich, daß die Strahlensynthese einfacher ist. Jene Reaktion scheint auch auf andere Amine anwendbar zu sein; Swan und Mitarbeiter erwähnen die Bildung von meso-Stilbenamin aus Benzylamin<sup>105</sup>). Die Kondensation von Zuckern und anderen Hydroxy-Verbindungen unter Bildung von

<sup>103</sup>) A. S. Newton, ebenda 61, 1485 [1957].

<sup>104</sup>) V. L. Burton u. I. A. Breger, Science [Washington] 116, 477 [1952].

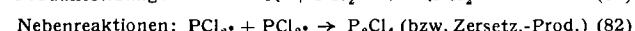
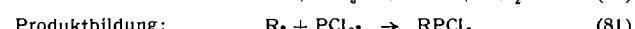
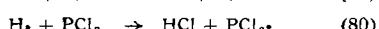
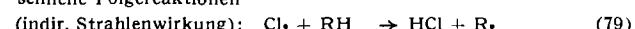
<sup>105</sup>) G. A. Swan, P. S. Timmons u. D. Wright, J. chem. Soc. [London] 1959, 9.

Polymeren gelingt durch Bestrahlung ihrer wäßrigen Lösungen<sup>106</sup>). Hier werden die kombinationsfähigen Radikale im wesentlichen durch indirekte Strahlenwirkung gebildet, indem H- und OH-Radikale aus der Zersetzung des Lösungsmittels ein Wasserstoffatom an einem  $\alpha$ -C-Atom des Gelösten bevorzugt entziehen. Neben dem Aufbau von C-C-Bindungen verlaufen Veränderungen an den funktionellen Gruppen des Polymeren wie die Bildung von Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen. Die gebildeten Polymeren ließen sich von niedermolekularen Reaktionsprodukten durch Dialyse abtrennen<sup>106</sup>.

Die Elimination von HCl aus Mischungen von Phosphortrichlorid mit Kohlenwasserstoffen unter Bildung der organischen Dichlorphosphine ist ein weiteres Beispiel einer Kombinationsreaktion<sup>107, 108</sup>). Hier wird von der leichten Spaltbarkeit der Halogen-Bindungen in Polyhalogeniden und der Entstehung von H-Atomen in Kohlenwasserstoffen Gebrauch gemacht:



schnelle Folgereaktionen



Wenn die verschiedenen Kombinationen (81) bis (83) der  $\text{PCl}_2\cdot$ - und R-Radikale statistisch in homogener Lösung eintreten würden, so sollten die Produkte  $\text{RPCl}_2$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{P}_2\text{Cl}_4$  im Verhältnis 2:1:1 gebildet werden. In vielen Fällen entsteht jedoch viel mehr  $\text{RPCl}_2$ . (Verhältnis bei  $\text{RH} = \text{Cyclohexan}$ : 25:1:1.) Dies wird darauf zurückgeführt, daß die primären  $\text{PCl}_2\cdot$  (bzw. R-)Radikale aus (78) mit sekundären R- (bzw.  $\text{PCl}_2\cdot$ ) Radikalen aus (79) bzw. (80) paarweise entstehen, indem die heißen H- und Cl-Atome aus (78) unmittelbar am Orte ihrer Entstehung gemäß (79) bzw. (80) reagieren. Aus  $\text{PCl}_3$ /Cyclohexan wird unter Einwirkung von 3-MeV-Elektronen Dichlor-cyclohexylphosphin mit  $G = 3,4$  gebildet. Die Ausbeute beträgt 50% des umgesetzten Materials bei einem Umsatz von 25%. In anderen Kohlenwasserstoffen entstehen Isomere bei der strahlen-induzierten „Phosphordichlorierung“. Aus Cyclohexen/ $\text{PCl}_3$  wird Cyclohexenyl-dichlorphosphin (3- und 4-Isomere 70:30) das bisher noch nicht hergestellt worden ist, in einer Ausbeute von 40% des verbrauchten Materials bei 30% Umsatz gebildet. An Stelle von Phosphortrichlorid lassen sich auch Siliciumtetrachlorid und Arsentrichlorid verwenden. Es entstehen dann die Trichlorsilane bzw. Dichlorarsine. Mit Phosphoroxychlorid bildet sich eine Mischung von Dichlorphosphin und Dichlorphosphinoxyd<sup>108</sup>). Inzwischen

<sup>106</sup>) S. A. Barker, P. M. Grant, M. Stacey u. R. B. Ward, ebenda 1959, 2648.

<sup>107</sup>) A. Henglein, Inter. Confer. on the Application of large Radiation Sources in Industry, Warschau, Sept. 1959, P. CW/11C/50.

<sup>108</sup>) A. Henglein, Intern. J. appl. Radiation and Isotopes, im Druck.

sind in bestrahlten Mischungen von gesättigten Kohlenwasserstoffen und Bortrichlorid auch die entsprechenden Alkyl-dichlor-borane gefunden worden.

Bei einer Reihe von Synthesen in Mischungen von Brombenzol mit verschiedenen Stoffen wird von dem Zerfall  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \rightsquigarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot + \text{Br}\cdot$  und verschiedenen Strahlenreaktionen im Reaktionspartner Gebrauch gemacht, um HBr zu eliminieren und verschiedene Kombinationsprodukte zu bilden. Aus Triäthylamin/Brombenzol entsteht Diäthylanilin<sup>109</sup>); aus Pyridin/Brombenzol 2-, 3- und 4-Phenylpyridin<sup>109</sup>); aus Anilin/Brombenzol 2- und 4-Aminodiphenyl und Azophenin<sup>109</sup>); aus Benzylalkohol/Brombenzol Benzaldehyd-dibenzyl-acetal und rac. Benzylidenhydrobenzoin ( $G = 0,24$ )<sup>110</sup>).

Nach einem Abfangmechanismus verläuft die Bildung von Nitroso-Verbindungen in Lösungen des Stickstoffmonoxyds. Um nennenswerte Umsätze (bis ca. 10%) zu erreichen, ist das NO während der Bestrahlung durch die Flüssigkeit zu leiten. Freie Radikale aus der Zersetzung des Lösungsmittels kombinieren mit NO unter Bildung von Nitroso-Verbindungen. In manchen Fällen sind diese Verbindungen beständig genug, um die Bestrahlung zu überstehen: Aus Tetrachlorkohlenstoff läßt sich Trichlor-nitrosomethan mit einer Ausbeute von 50% des umgesetzten Materials abtrennen (vgl. Gl. 26), aus Chloroform das noch nicht bekannte Dichlor-nitrosomethan. In Lösungsmitteln, die viele H-Atome enthalten, werden Umlagerungs- und Reduktionsprodukte der Nitroso-Verbindungen beobachtet<sup>36, 107</sup>).

Nach Eliezer, Hayman und Stein sollte es möglich sein, Synthesen durch die Bestrahlung ungesättigter Verbindungen in Lösung vorzunehmen<sup>111</sup>). Radikale aus der Zersetzung des Lösungsmittels lagern sich an die Doppelbindungen an unter Bildung neuer gesättigter Verbindungen. Bei der Bestrahlung von Diallyl in Chloroform verschwinden die Doppelbindungen. Es wurde eine bei 80–90 °C siegende viscose Flüssigkeit erhalten, die jedoch weniger Chlor enthielt als die zu erwartenden Verbindungen  $\text{CCl}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CCl}_3$  und  $\text{CCl}_3-\text{CHCl}-(\text{CH}_2)_4-\text{CHCl}-\text{CCl}_3$ . Da sich das Verschwinden der Doppelbindungen leicht verfolgen läßt, wurde dieses System als Dosimeter für hohe Dosen ( $10^6$ – $10^7$  rad) vorgeschlagen.

Das cis- und trans-Isomere des 1,2-Dichlor-äthylenoxyds wurden von Futrell und Newton zuerst durch eine Strahlenreaktion synthetisiert<sup>112</sup>): 1,2-Dichlor-äthylen wurde mit 40-MeV-He-Ionen unter Vakuum bestrahlt. Das Oxyd bildete sich beim zweimonatigen Stehen der Flüssigkeit an der Luft mit  $G = 9$ , was auf eine Kettenreaktion hinweist. Der Mechanismus der Reaktion ist im einzelnen nicht geklärt. Offenbar entsteht durch die Bestrahlung ein langlebiges Produkt, das nachträglich mit Sauerstoff zum Epoxyd reagiert.

Eingegangen am 28. Dezember 1959 [A 26]

<sup>109</sup>) G. A. Swan u. P. S. Timmons, J. chem. Soc. [London] 1958, 4669.

<sup>110</sup>) G. A. Swan u. D. Wright, ebenda 1958, 4673.

<sup>111</sup>) I. Eliezer, H. J. G. Hayman u. G. Stein, Sec. United Nations Inter. Confer. Genf 29, 113 [1958].

<sup>112</sup>) J. H. Futrell u. A. S. Newton, J. Amer. chem. Soc. 80, 4424 [1958].