

## 85. Strahlungsschemie von Kohlenwasserstoffen

14. Mitteilung<sup>1)</sup>

### Mögliche Radikalsektionen in Benzol

von **Bernhard Zimmerli** und **Tino Gäumann**

Institut für physikalische Chemie der ETH-Lausanne

(24. II. 69)

*Summary.* The behaviour of benzene and its mixtures with naphthalene, anthracene, cyclohexene and cyclohexadienes under the influence of  $\gamma$ -irradiation is examined. A mechanism of the product formation in pure benzene is proposed and discussed, that is mainly based on radical reactions between cyclohexadienyl and phenylcyclohexadienyl radicals. The existence of phenyl radicals is shown by the formation of phenylnaphthalenes with naphthalene as additive. The inhibiting effect of cyclohexene and cyclohexadiene on the biphenyl and phenylcyclohexadiene formation can be explained by hydrogen abstraction by the phenyl radicals.

**1. Einleitung.** – Auf Grund der bei der Radiolyse von Benzol beobachteten dimeren Produkte Biphenyl und Phenylcyclohexadien wurde von verschiedenen Autoren [2] [3] [4] die intermediäre Bildung von Phenylradikalen in Analogie zur Zersetzung von Benzoylperoxid in Benzol [5] [6] postuliert. Wird angenommen, dass als Primärreaktion eine aromatische C-H-Bindung gespalten wird, so wird zusätzlich zum Phenylradikal ein Wasserstoffatom gebildet, dessen Anlagerungsprodukt an Benzol, das Cyclohexadienyl-Radikal, durch ESR.-Spektroskopie in festem Benzol nachgewiesen werden konnte [7]. Dass das Radiolyseprodukt Biphenyl nicht durch die Kombination zweier Phenyl-Radikale entsteht, geht aus der Zersetzung von  $Pb(C_6H_5)_4$  in deuteriertem Benzol [8] hervor. Ein kleiner Anteil kann prinzipiell durch eine direkte Kombination in der Spur des ionsierenden Teilchens gebildet werden. Da Radikale in der Strahlungsschemie von Kohlenwasserstoffen einen wesentlichen Anteil am Reaktionsgeschehen haben, untersuchen wir im folgenden, inwiefern die Annahme, dass bei der Radiolyse von flüssigem Benzol primär Wasserstoffatome und Phenylradikale gebildet werden, eine Erklärung des Reaktionsgeschehens zu geben vermag. Diese beiden reaktiven Radikale werden sich im allgemeinen sofort an das Lösungsmittel Benzol unter Bildung der wenig reaktiven Radikale Cyclohexadienyl und Phenylcyclohexadienyl anlagern. Durch spezifisch wirkende Zusätze soll auch versucht werden, die Hypothese des intermediären Auftretens von Phenylradikalen zu erhärten. Wir möchten diese Arbeit daher als eine Arbeitshypothese aufgefasst haben, deren Gültigkeit nur durch weitere Versuche unterstützt oder verworfen werden kann.

**2. Experimentelles.** – 2.1. *Substanzen.* Benzol: PHILLIPS «research grade» wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Gas-chromatographisch konnten im Mono- und Dimerengebiet keine Verunreinigungen festgestellt werden. Cyclohexadien-(1,4) wurde durch eine BIRCH-Reduktion

<sup>1)</sup> 13. Mitteilung, siehe [1].

aus Benzol [9] hergestellt und gas-chromatographisch auf einer TCEP-Kolonne<sup>2)</sup> gereinigt. Cyclohexadien-(1,3) wurde aus 2-Bromcyclohexen durch HBr-Abspaltung [10] erhalten und ebenfalls gas-chromatographisch (TCEP-Kolonne) gereinigt. Cyclohexen war ein Handelsprodukt (PHILLIPS «research grade»), das ohne weitere Reinigung Verwendung fand. Naphtalin wurde dreimal aus Benzol umkristallisiert und anschliessend sublimiert.

**2.2. Bestrahlungen.** Über die Durchführung der Bestrahlungen [11] berichteten wir an anderer Stelle. Sämtliche Bestrahlungen wurden in einer Kobaltquelle durchgeführt, deren Intensität 0,5 Mrad/h betrug. Das Gasvolumen der bestrahlten Ampulle war mit 0,5 ml in der Regel gleich gross wie das Flüssigkeitsvolumen. Zumindest für die Biphenylbildung konnte keine Abhängigkeit vom Bestrahlungsvolumen (0,04–0,5 ml) festgestellt werden. Eine Serie bestand in der Regel aus 10 Ampullen mit Dosen von 1 bis 10 Mrad. Der *G*-Wert wurde auf die Dosis 0 Mrad extrapoliert. Sämtliche so bestimmten *G*-Werte sind mit einem Fehler von ca. 5% behaftet.

**2.3. Gas-chromatographische Analysen.** Analog den früheren Arbeiten [2] [3] wurde zur Bestimmung der dimeren Produkte Emulphor-0 und DC-710 als flüssige Phasen verwendet. Zur Abtrennung der Cyclohexadiene von Benzol fand eine 1,5-m-Kolonne mit 20% TCEP als flüssige Phase Verwendung. Die Bestimmung der Phenylnaphtaline erfolgte auf einer 3-m-Apiezon-L-Kolonne. Zur Aromatisierung der Dihydrophenylnaphtaline versetzten wir die bestrahlte Ampulle mit Chloranil, schmolzen sie zu und pyrolysierten sie während 3 Std. bei 130°C. In speziellen Versuchen konnte gezeigt werden, dass unter den erwähnten Bedingungen keine Isomerisation von 1-Phenylnaphtalin in 2-Phenylnaphtalin stattfindet. Die Produkte mit zwei nicht aromatischen Sechsringen und die Phenylcyclohexadiene werden durch die Oxydation in Biphenyl übergeführt.

Tabelle 1. Radiolyseprodukte von Benzol bei 25°C

|                                 | $G \cdot 10^3$   |
|---------------------------------|------------------|
| Wasserstoff                     | 36               |
| Acetylen                        | 19               |
| Cyclohexadien-(1,4)             | 19 <sup>a)</sup> |
| Cyclohexadien-(1,3)             | 9 <sup>a)</sup>  |
| «Bicyclohexadien» <sup>b)</sup> | 20               |
| 5-Phenylcyclohexadien-(1,3)     | 21               |
| 3-Phenylcyclohexadien-(1,4)     | 37               |
| Biphenyl                        | 48               |
| total «Polymere» <sup>c)</sup>  | 1120             |

<sup>a)</sup> Korrigierte Werte nach Lit. [2]. In jener Arbeit lag den Werten ein falscher Eichwert zugrunde.

<sup>b)</sup> Produkte, die bei der kat. Hydrierung Bicyclohexyl ergeben.

<sup>c)</sup> Bestehen nach Literatur [4] aus 19% Dimeren, 57% Trimeren und 24% höheren Polymeren.

**3. Resultate. – 3.1. Reines Benzol.** Die gemessenen *G*-Werte der Radiolyseprodukte von reinem Benzol sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Werte stimmen im wesentlichen mit denjenigen früherer Arbeiten dieser Serie überein. Im Monomeren-Gebiet treten Cyclohexadien-(1,4) und Cyclohexadien-(1,3) als Hauptprodukte auf. Das Verhältnis von  $G(1,4\text{-C}_6\text{H}_8)/G(1,3\text{-C}_6\text{H}_8)$  nimmt von 2 bei 25°C auf 1 bei 85°C ab. Der *G*-Wert der Summe von Cyclohexadien-(1,4) und Cyclohexadien-(1,3) nimmt jedoch mit steigender Temperatur zu. Ein analoges Verhalten zeigt der *G*-Wert von Biphenyl. Der Logarithmus der erwähnten *G*-Werte ist in Fig. 1 als Funktion der reziproken Bestrahlungstemperatur im Bereich von 7–85°C aufgetragen. Die Berechnung eines gemeinsamen Regressionskoeffizienten liefert eine scheinbare Aktivie-

<sup>2)</sup> TCEP: Tris-cyano-äthoxy-propan als flüssige Phase, ca. 20% auf Kieslgur als Träger. Kolonntemperatur 25°C.

rungsgenergie von  $1,2 \pm 0,2$  kcal/Mol (statistischer Vergleich mit Hilfe des *F*-Tests  $F_{0,05} = 6,6$ ;  $F_{\text{expn.}} = 2,1$ ). Die Phenylcyclohexadiene und die Dimeren mit zwei ungesättigten Ringen, die beim Hydrieren Bicyclohexyl ergeben, zeigen keine Temperaturabhängigkeit.

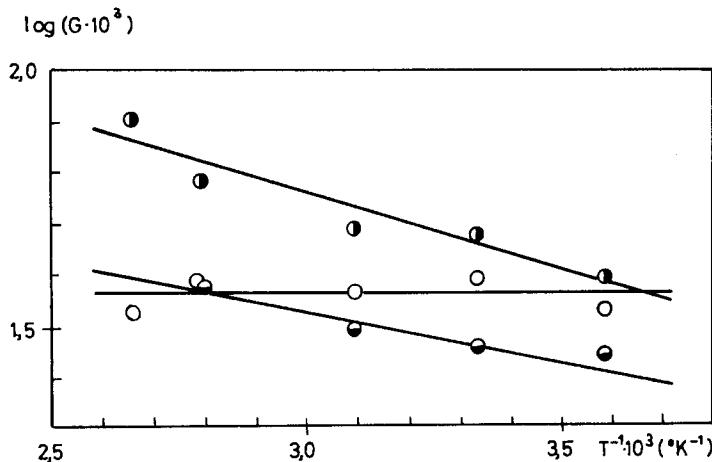
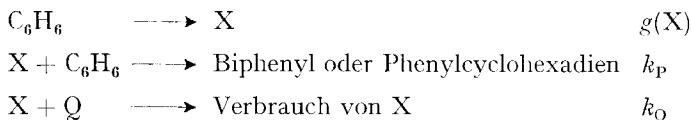


Fig. 1. *G*-Werte von Radiolyseprodukten als Funktion der Bestrahlungstemperatur

● Summe von Cyclohexadien-(1,4) und Cyclohexadien-(1,3); ○ 3-Phenylcyclohexadien-(1,4); ◉ Biphenyl

**3.2. Benzolische Lösungen.** In einer grösseren Anzahl von Versuchen wurde Benzol mit verschiedenen Zusätzen bestrahlt. Einerseits wurden Produkte gewählt, die bei der Radiolyse entstehen und sekundär wieder aufgebraucht werden (Cyohexadien), andererseits wurden Substanzen zugesetzt, die spezifisch einen Reaktionsmechanismus beeinflussen. Das folgende vereinfachte Schema lässt sich für die Bildung von Bipheuyl und Phenylcyclohexadien formulieren:



X bedeutet hier das Wasserstoffatom oder das Phenylradikal. Der zweite Reaktionsschritt beinhaltet eine Serie von Reaktionen, an denen eventuell noch weitere Reaktionspartner beteiligt sind. Für dieses Schema lässt sich die folgende Beziehung herleiten:

$$\Delta G(\text{Produkt})^{-1} = g(\text{X})^{-1} + g(\text{X})^{-1} \cdot k_p[\text{C}_6\text{H}_6]/k_Q \cdot [Q]. \quad (\text{I})$$

Die Spezies X, die mit einem *G*-Wert  $g(\text{X})$  gebildet wird, ergibt durch Reaktion mit Benzol die erwähnten Produkte ( $k_p$ ) oder kann durch den Zusatz  $Q$  abgefangen werden ( $k_Q$ ). Wenn der reziproke Achsenabschnitt  $g(\text{X})$  nicht gleich  $G(\text{Produkt})$  für reines Benzol ist, so kann dies dahingehend interpretiert werden, dass das betreffende Produkt noch auf einem andern Reaktionsweg gebildet wird, der wahrscheinlich nichtradikalischer Natur ist.

3.2.1. Cyclohexadien-(1,4) und Cyclohexadien-(1,3). In Gegenwart von Cyclohexadien-(1,4) oder Cyclohexadien-(1,3) wird die Bildung von 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) und Biphenyl um so stärker reduziert, je grösser die Konzentration des Additivs ist. Bei Cyclohexadien-Konzentrationen oberhalb 0,2 Mol/l wird ein Plateauwert erreicht. In Fig. 2 sind die Messergebnisse für Biphenyl und 3-Phenylcyclo-

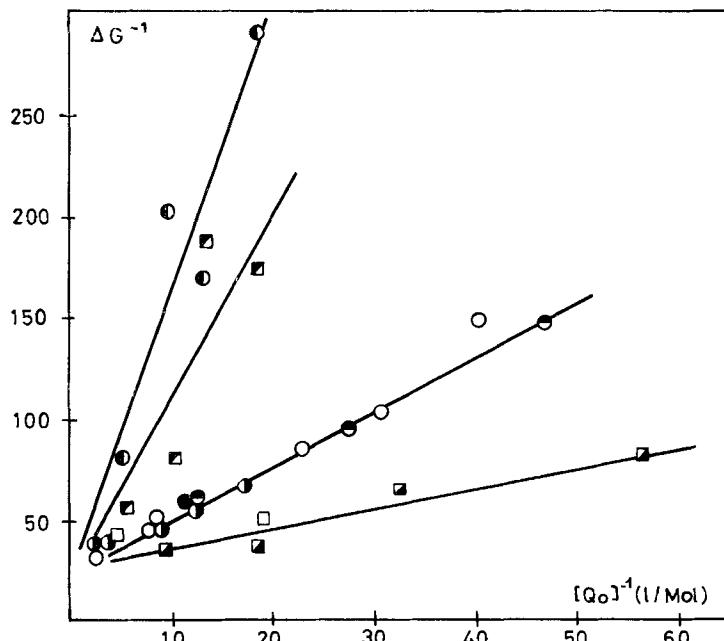


Fig. 2. Bildung von Biphenyl und 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) in Gegenwart von Cyclohexadienen oder Cyclohexen

Biphenyl: ● 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> bei 25°C, ● 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> bei 50°C, ○ 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> bei 85°C, ○ 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> bei 25°C,

○ C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> bei 25°C

3-Phenylcyclohexadien-(1,4): □ 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> bei 25°C, □ 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> bei 25°C, ■ C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> bei 25°C

hexadien-(1,3) entsprechend Gleichung I dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Messwerte innerhalb der Streuung auf derselben Geraden liegen und temperaturunabhängig sind, unabhängig davon, ob Cyclohexadien-(1,3) oder Cyclohexadien-(1,4) als Zusatz verwendet wird. Die Parameter der dargestellten Kurven sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die 3-Phenylcyclohexadien-(1,4)-Bildung wird stets stärker reduziert als die Biphenylbildung. Der G-Wert des Verbrauchs der Additive beträgt bei Konzentrationen von 0,12 Mol/l 0,76 für Cyclohexadien-(1,4) und 11 für Cyclohexadien-(1,3). Ca. 18% des verbrauchten Cyclohexadien-(1,4) erscheinen als dimere Produkte<sup>3)</sup> und ungefähr 8% als Cyclohexadien-(1,3). 90% der Produkte, die bei Zugabe von Cyclo-

<sup>3)</sup> Die Bezeichnung «dimere Produkte» heisst in diesem Zusammenhang, dass ihre Retentionszeit im Gas-Chromatogramm zwischen denjenigen von Bicyclohexyl und Biphenyl liegt. Da es sich immer um Kohlenwasserstoffe handelt, die keine funktionellen Heteroatome enthalten, darf angenommen werden, dass diese Produkte zwölf Kohlenstoffatome enthalten, selbst wenn ihre Struktur im Detail nicht bekannt ist.

hexadien-(1,3) gebildet werden, besitzen eine Struktur, wie sie auf Grund einer DIELS-ALDER-Reaktion zwischen zwei Cyclohexadien-(1,3)-Molekülen zu erwarten ist. Eine Zunahme des *G*-Wertes von Cyclohexadien-(1,4) gegenüber reinem Benzol konnte nicht beobachtet werden. Der Verbrauch und die Produktbildung von Cyclohexadien in benzolischer Lösung werden Gegenstand einer späteren Publikation sein.

Tabelle 2. Gemessene  $k_Q/k_P$ -Werte gemäss Gleichung (I)

| Additiv       | Biphenyl     |                      | 3-Phenylcyclohexadien |                       | Anzahl der Messpunkte |
|---------------|--------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|               | Achsenabsch. | $k_Q/k_P$            | Achsenabsch.          | $k_Q/k_P$             |                       |
| Cyclohexen    | 27 ± 50      | 17 ± 5 <sup>a)</sup> | 13 ± 50               | 37 ± 15 <sup>b)</sup> | 4                     |
| Cyclohexadien | 21 ± 2       | 87 ● 9               | 32 ± 4                | 394 ± 78              | 12                    |

<sup>a)</sup> Berechnet mit Achsenabschnitt 21 ± 2.

<sup>b)</sup> Berechnet mit Achsenabschnitt 32 ± 4.

**3.2.2. Cyclohexen.** Cyclohexen reduziert die *G*-Werte von Biphenyl und 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) weniger stark als die Cyclohexadiene als Additive. Die Messergebnisse sind in Fig. 2 und Tabelle 2 dargestellt. Als Inhibitor ist Cyclohexen ca. achtmal weniger wirksam als die Cyclohexadiene. Bei einer Konzentration von 0,22 Mol/l beträgt der *G*-Wert für den Verbrauch von Cyclohexen 0,43. Es werden zu 100% Dimere gebildet, deren Strukturen nicht bekannt sind. Der Anteil von 2,2'-Bicyclohexenyl beträgt ca. 10% der gesamten Dimeren, gegenüber 60% in der Radiolyse von reinem Cyclohexen [12]. Es entstehen unter anderem zwei neue Hauptprodukte, deren Beitrag zu den Dimeren je 20% beträgt. Nach den Retentionsindizes dieser beiden Substanzen ( $I_{60}^{\text{Uconoil}} = 1257$  und 1287) kann es sich nicht um Substanzen handeln, die mehr als eine Doppelbindung enthalten.

**3.2.3. Naphtalin und Anthracen.** Um allenfalls gebildete Phenylradikale abzufangen, wurden benzolische Lösungen von Naphtalin und Anthracen bestrahlt. In Gegenwart von Naphtalin werden 1-Phenyl- und 2-Phenylnaphtalin gebildet; das Verhältnis der *G*-Werte beträgt 1. Im Gas-Chromatogramm (Apiezon L als flüssige Phase, Kolonnentemperatur 190 °C) werden vor dem 1-Phenylnaphtalin drei Substanzen eluiert, die nach der Oxydation der Lösung mit Chloranil quantitativ oxydiert und als Phenylnapthaline bestimmt werden können. Das Verhältnis 1-Phenylnaphtalin zu 2-Phenylnaphtalin beträgt für diesen Fall 1,5. Aus der Literatur [13] kann für die Reaktion von Phenyl mit Naphtalin ein Verhältnis von 2 entnommen werden. Bei einer Anthracenkonzentration von 0,014 Mol/l wurde ein *G*-Wert für den Anthracenverbrauch  $G(-\text{C}_{14}\text{H}_{10})$  von 0,21, und für die Bildung von 9,10-Dihydroanthracen ein solcher von 0,022 gefunden. Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

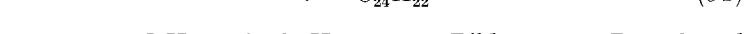
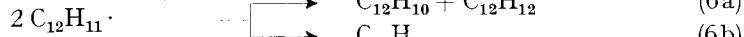
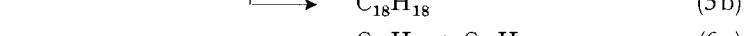
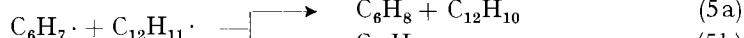
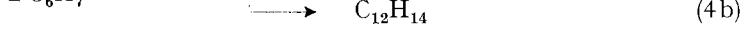
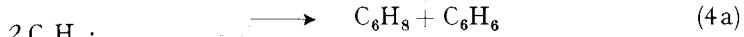
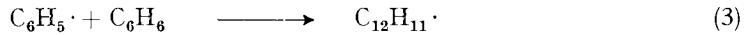
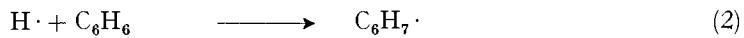
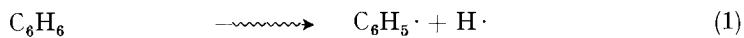
**4. Diskussion. – 4.1. Reines Benzol.** Es soll versucht werden, wie weit die Radiolyseprodukte von reinem Benzol auf Grund der Reaktionen thermischer Wasserstoffatome und des Phenylradikals erklärt werden können. Diese beiden Radikale sind außerordentlich reaktiv und reagieren, entsprechend den Reaktionen (2) und (3), sofort mit dem Lösungsmittel Benzol unter Bildung relativ stabiler Radikale vom Cyclohexadienyl-Typus. Eine Wasserstoffabstraktion von Benzol durch thermische Wasserstoffatome ist bei normaler Temperatur unwahrscheinlich, da die Aktivierungsenergie

Tabelle 3. Einfluss von Naphtalin und Anthracen auf die Benzolradiolyse bei 25°C

| Additiv<br>(mol/l)   | $G(C_{12}H_{10}) \cdot 10^3$ <sup>a)</sup> |     | $G(C_{12}H_{12}) \cdot 10^3$ <sup>d)</sup> |                    | $G(\text{Add. prod.}) \cdot 10^3$ <sup>a)</sup> |     | $k_Q/k_P$ <sup>b)</sup> | $R^c)$            |
|----------------------|--|-----|--|--------------------|---|-----|-------------------------|-------------------|
|                      | A  | B   | A  | B                  | A   | B   |                         |                   |
| –                    | 48   | –   | 37   | –                  | –   | –   | –                       | –                 |
| Naphtalin<br>(0,24)  | 35   | 97  | 29   | 11,4 <sup>e)</sup> | 29  | 18  | {                       | ~24 22            |
| Naphtalin<br>(0,42)  | 23   | 64  | 21   | –                  | 37  | 29  |                         |                   |
| Anthracen<br>(0,014) | 30   | 100 | 37   | 5,4                | 27  | 500 |                         | 820 <sup>f)</sup> |

<sup>a)</sup> Summe der phenylierten Additive: A vor der Oxydation, B nach der Oxydation. (A und B haben für  $G(C_{12}H_{10})$  analoge Bedeutung).  
<sup>b)</sup> Abgeschätzt nach kinetischer Gleichung (I) aus der Biphenylbildung mit Achsenabschnitt  $g(X)^{-1} = 21$ .  
<sup>c)</sup> Rel. Reaktivität (Benzol  $\approx 1$ ) gegenüber Phenylradikalen bei 25°C nach Literatur [14].  
<sup>d)</sup> Nur 3-Phenylcyclohexadien-(1,4).  
<sup>e)</sup> Verhältnis von 1-Phenylnaphtalin zu 2-Phenylnaphtalin = 1 nach der Oxydation: 1,4 für 0,24 Mol/l Naphtalin bzw. 1,9 bei 0,42 Mol/l.  
<sup>f)</sup> Gegenüber  $CH_3\cdot$  bei 85°C [15].

dafür ungefähr 15 kcal/Mol beträgt. Eine Kombination der erwähnten Radikale mit ihresgleichen kann infolge der kleinen stationären Konzentrationen ebenfalls vernachlässigt werden<sup>4)</sup>. Für die Produktbildung bleiben also die Radikale Cyclohexadienyl ( $C_6H_5\cdot$ ) und Phenylcyclohexadienyl ( $C_{12}H_{11}\cdot$ ) übrig. Wir legen unseren Überlegungen das folgende Reaktionsschema zugrunde:

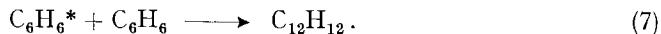


Die Disproportionierung von  $C_6H_7\cdot$  mit  $C_{12}H_{11}\cdot$  unter Bildung von Benzol und Phenylcyclohexadien wurde zugunsten der Reaktion (5a), die zirka 9 kcal/Mol exothermer ist, vernachlässigt. Der  $G$ -Wert der primären C–H-Spaltung (Reaktion 1) ergibt sich aus der Gleichung II zu:

$$G(C_6H_5\cdot) = G(H\cdot) = G(C_{12}H_{14}) \cdot (2 + \frac{k_{4a}}{k_{4b}} - \frac{k_{4a} \cdot k_{5b}}{k_{4b} \cdot k_{5a}}) + G(C_6H_8) \cdot (1 + \frac{k_{5b}}{k_{5a}}) \quad (II)$$

<sup>4)</sup> Wird der  $G$ -Wert der Initialreaktion (1) als 0,35 angenommen, so ist die Bildungsgeschwindigkeit der Phenylradikale  $4,5 \cdot 10^{-8}$  Mol/l · s, falls die Dosisintensität 0,5 Mrad/h beträgt. Dies ergibt mit  $k_3 = 2 \cdot 10^3$  l/Mol · s als unterem Grenzwert eine stationäre Konzentration an Phenylradikalen von  $2 \cdot 10^{-12}$  Mol/l. Eine ähnliche Abschätzung für die Kombination eines Phenyls mit einem Cyclohexadienyl zeigt, dass auch diese Reaktion vernachlässigt werden darf.

Wird angenommen, dass die Anlagerungsreaktionen (2) und (3) die gleiche Aktivierungsenergie besitzen:  $E_2 \approx E_3 \approx 3$  kcal/Mol [16], so ist das Verhältnis  $(C_6H_7\cdot)/(C_{12}H_{11}\cdot)$  unabhängig von der Bestrahlungstemperatur, falls die Reaktionen (4a)–(6b) keine unterschiedlichen Aktivierungsenergien aufweisen und keine wesentlichen Konkurrenzreaktionen auftreten. Die  $G$ -Werte sämtlicher Radiolyseprodukte sollten eine identische Temperaturabhängigkeit zeigen. Damit die gemessene Zunahme der  $G$ -Werte Biphenyl und Dihydrobenzol (vgl. Fig. 1) bei höherer Temperatur der Konstanz der Phenylcyclohexadiene gegenüber erklärt werden kann, muss ein Unterschied der Aktivierungsenergie postuliert werden:  $E_{5a} - E_{5b} = 1,2 \pm 0,2$  kcal/Mol. Die Bildung von Dimeren, die bei der katalytischen Hydrierung Bicyclohexyl ergeben, ist praktisch temperaturunabhängig [2]. In der Gasphase wurde für das Verhältnis von Kombination zu Disproportion von Cyclohexadienylradikalen der Wert  $k_{4b}/k_{4a} = 2,2$  erhalten [17]. Unter der Annahme, dass das Verhältnis der Frequenz-Faktoren von  $k_{5b}/k_{5a}$  gleich  $k_{4b}/k_{4a}$  sei, und mit einem Unterschied der Aktivierungsenergien  $E_{5a} - E_{5b}$  von 1,2 kcal/Mol kann das Verhältnis  $k_{5b}/k_{5a}$  bei 25°C zu 16 berechnet werden. Der  $G$ -Wert der primären C–H-Spaltung ergibt sich daher mit Gleichung II zu ca. 0,35, was gut mit den aus dem Verbrauch von Jod oder DPPH bestimmten Radikalausbeuten:  $G(R\cdot) = 0,7$  [18] übereinstimmt. In einer früheren Arbeit [2] zeigten wir, dass ein Teil des Phenylcyclohexadiens über eine nicht radikalische Reaktion entstehen muss. Der kleine LET-Effekt [19] der Phenylcyclohexadien-Bildung spricht für eine Reaktion von Typ 7



Dieser Anteil an den gebildeten Phenylcyclohexadienen lässt sich nach Gleichung III zu 0,026 abschätzen.

$$G(C_{12}H_{12})_7 = G(C_{12}H_{12})_{tot.} + G(C_6H_8) - G(C_{12}H_{10}) - G(C_{12}H_{14}) \left(1 - \frac{k_{4a}}{k_{4b}}\right) \quad (III)$$

Aus dem Achsenabschnitt in Tabelle 2 wird ein Wert von 0,01 erhalten, wenn angenommen wird, dass nach Reaktion (7) ebenfalls 1,7mal mehr 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) als 5-Phenylcyclohexadien-(1,3) gebildet wird. Wird schliesslich das Verhältnis  $k_{6b}/k_{6a}$  in Analogie zu  $k_{4b}/k_{4a}$  zu 2,2 angenommen, so lassen sich die  $G$ -Werte der Radiolyseprodukte berechnen, die in Tabelle 4 zusammengestellt sind. Aus den Daten der Tabelle 4 lässt sich bei kleinen Dosen ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 220 errechnen. Dies ist vergleichbar mit dem von BURTON [20] bestimmten Wert von 250. Der berechnete Wert für den Benzolverbrauch  $G(-C_6H_6) = 1,4$  ist

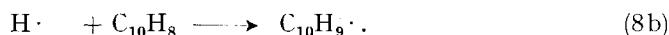
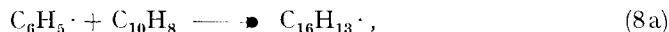
Tabelle 4.  $G$ -Werte für Radikalreaktionen  
Bestrahlungstemperatur 25°C

| Produkt        | gebildet nach Reaktion |   |      | $G$ -Werte |   |       |   | $G_{total}$ |
|----------------|------------------------|---|------|------------|---|-------|---|-------------|
|                |                        |   |      | $g_x$      | + | $g_x$ | = |             |
| $C_6H_8$       | (4a)                   | + | (5a) | 0,009      | + | 0,020 | = | 0,029       |
| $C_{12}H_{14}$ | (4b)                   |   |      | 0,020      |   |       | = | 0,020       |
| $C_{12}H_{12}$ | (6a)                   | + | (7)  | 0,030      | + | 0,026 | = | 0,056       |
| $C_{12}H_{10}$ | (5a)                   | + | (6a) | 0,017      | + | 0,030 | = | 0,047       |
| $C_{18}H_{18}$ | (5b)                   |   |      | 0,304      |   |       | = | 0,304       |
| $C_{24}H_{22}$ | (6b)                   |   |      | 0,066      |   |       | = | 0,066       |

innerhalb der Fehlergrenze in Übereinstimmung mit dem Literaturwert von 1,1 [2]. Der *G*-Wert nichtaromatischer Doppelbindungen muss auf Grund des verwendeten Reaktionsschemas bei 1,7 liegen. Er ist um den Faktor 4 grösser als der von BURTON [20] gefundene, ist aber in Übereinstimmung mit dem auf die Dosis Null extrapolierten Wert für hydrierbare Doppelbindungen nach GÄUMANN [3]. Die Tatsache, dass ca. zweimal mehr Cyclohexadien-(1,4) als Cyclohexadien-(1,3) entsteht (Tabelle 1), stimmt überein mit dem Prinzip der kleinsten Bewegung (least motion) [21], angewandt auf das Cyclohexadienyrradikal. Aus der Abnahme des Verhältnisses  $G(1,4\text{-C}_6\text{H}_8)/G(1,3\text{-C}_6\text{H}_8)$  von 2 bei 25°C über 1,5 bei 50°C auf 1 bei 85°C Bestrahlungstemperatur lässt sich ein Unterschied der Aktivierungsenergien von ca. 2,4 kcal/Mol abschätzen.

*4.2. Benzolische Lösungen.* Verschiedene Autoren [22] [23] untersuchten den Einfluss von Additiven auf die Produktbildung von Benzol. Das als Flüssigkeitsszintillator bekannte PPO als Additiv reduziert zum Beispiel den *G*-Wert von Biphenyl um 30%, wenn es in einer Konzentration von 0,1 Mol/l vorliegt [22]. Buten-(2), das durch Energieübertragung mit dem Triplett-Zustand von Benzol ( ${}^3B_{1u}$ ) reagiert [24], vermindert den *G*-Wert von Biphenyl um ca. 20% [22], wenn seine Konzentration ausreicht, um sämtliche Triplett-Zustände von Benzol zu löschen. Der Autor erklärt diese Befunde durch eine unspezifisch wirkende Energieabsorption durch die Additive. In vielen Fällen wurden jedoch nur die Gase Acetylen und Wasserstoff bestimmt. So konnte gezeigt werden, dass *p*-Terphenyl [25] und Metallperphenyle [26] die Wasserstoffausbeute nicht beeinflussen. Wir versuchen im folgenden, unsere Resultate in Abschnitt 3.2. nur durch Radikalreaktionen zu erklären, ohne die Annahme von irgendwelcher Energieübertragung. Dies sollte dem Reaktionsgeschehen bei tiefen Dosen entsprechen, wo sekundäre Reaktionen, verursacht durch Energieübertragung auf die Produkte, vernachlässigt werden können.

*Naphtalin und Anthracen:* Die Ergebnisse mit Naphtalin und Anthracen als Additive (Tabelle 3) scheinen die Bildung von Phenylradikalen in der Radiolyse von Benzol zu bestätigen. Allerdings kann aus dem gemessenen *G*-Wert für phenyliertes Naphtalin nicht auf den *G*-Wert der Phenylradikale geschlossen werden, da die durch Anlagerung gebildeten Radikale (Reaktion 8) ihrerseits wieder mit vorhandenen Radikalen vom Cyclohexadienyl-Typ kombinieren oder disproportionieren können, wie die Bildung von teilweise hydriertem Phenylnaphtalin<sup>5)</sup> beweist. Da die gebildeten Wasserstoffatome auch von Naphtalin eingefangen werden können (Reaktion 8b), ergibt die Kombination der  $\text{C}_{11}\text{H}_8\cdot$ -Radikale mit Cyclohexadienyrradikalen ebenfalls hydrierte Phenylnaphtaline:

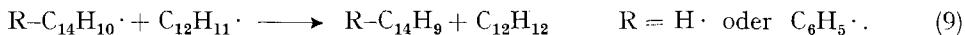


Das H-Atom wird ca. achtmal ( $= k_{8b}/k_2$ ) rascher an Naphtalin als an Benzol angelagert [27]<sup>6)</sup>; das bedeutet, dass 25% der durch Reaktion (1) erzeugten Wasserstoff-

<sup>5)</sup> Drei Pike, die im Gas-Chromatogramm vor 1-Phenylnaphtalin  $I_{185^\circ}^{\text{DC710}} = 2091$  und 2-Phenylnaphtalin  $I_{185^\circ}^{\text{DC710}} = 2197$  eluiert werden: Verhältnis 1,5:1:1,63 ( $I_{185^\circ}^{\text{DC710}}$ : 2011, 2022, 2037) und die bei der Oxydation quantitativ 1- und 2-Phenyl-naphtalin ergeben.

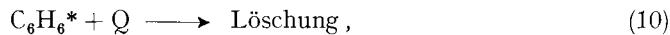
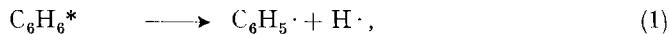
<sup>6)</sup> Aus der Reduktion des *G*-Wertes von Dihydrobenzol wurde für eine Konzentration von 0,24 Mol/l ein Wert  $k_Q/k_P$  von ca. 11 bestimmt.

atome an Naphtalin angelagert werden. Die Bildung von 9-Phenylanthracen und 1- bzw. 2-Phenylnaphtalin (Tabelle 3) erhärtet die Existenz von Phenylradikalen. Die aus der Biphenylreduktion erhaltenen  $k_Q/k_P$ -Werte (Schema I) stimmen gut überein mit den relativen Reaktivitäten gegenüber Phenylradikalen, wie sie aus der Zersetzung von Benzoylperoxid in Benzol erhalten wurden. Einen weiteren Beweis für das Auftreten von Phenylradikalen liefert das Verhältnis der  $G$ -Werte von 1-Phenyl-naphtalin zu 2-Phenylnaphtalin, das im Fall der höchsten verwendeten Naphtalin-konzentration 1,9 beträgt und in Übereinstimmung steht mit dem Wert von 2, der in unserem Labor aus der Zersetzung von Benzoylperoxid bestimmt wurde [13]. Eine detaillierte kinetische Untersuchung ist ausserordentlich kompliziert, da die durch Anlagerung von  $H\cdot$  oder  $C_6H_5\cdot$  an die Additive erhaltenen Radikale ebenfalls in den Reaktionsablauf eingreifen. Eklatant ist zum Beispiel der durch Anthracen unbeeinflusste  $G$ -Wert von 3-Phenylcyclohexadien-(1,4), obwohl die Anzahl der Phenylcyclohexadienyl-Radikale vermindert wird, da ja ein Teil der Phenylradikale anstatt von Benzol durch Anthracen eingefangen wird. Es müssen daher Reaktionen vom Typ 9 eine Rolle spielen, in denen sich die durch Anlagerung von  $C_6H_5\cdot$  oder  $H\cdot$  an Anthracen ( $C_{14}H_{10}$ ) entstandenen Radikale mit Phenylcyclohexadienyl-Radikalen disproportionalieren:



Die Reaktion mit  $R = H$  ist offenbar gegenüber der Reaktion mit  $R = C_6H_5\cdot$  bevorzugt, was aus dem sehr kleinen  $G$ -Wert für 9-Phenylanthracen von 0,0054 hervorgeht. Das H-Atom wird durch Anthracen ca. 17mal rascher eingefangen als durch Benzol [27].

*Cyclohexen und Cyclohexadien-(1,4):* Die beobachtete Verminderung der Biphenyl- und der Phenylcyclohexadien-Ausbeute in Gegenwart von Cyclohexen oder Cyclohexadien kann entweder einer verminderten Bildung von Phenylradikalen, deren Vorhandensein wir auf Grund der Resultate mit Naphtalin annehmen, oder dem Verbrauch von Phenylradikalen durch die Additive zugeschrieben werden.



oder:  $C_6H_6\cdot + Q \longrightarrow \text{Verbrauch}.$  (11)

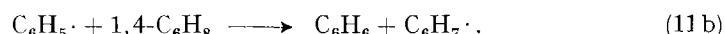
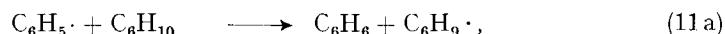
Falls  $C_6H_6^*$  ein positives Ion darstellt, so wären prinzipiell sämtliche erwähnten Additive in der Lage, eine positive Ladung von Benzol zu übernehmen (vgl. Tabelle 5). Eine solche Ladungsübertragung sollte um so rascher verlaufen, je grösser der Unterschied der Ionisationspotentiale von Donator und Akzeptor ist [29]. Cyclohexadien-(1,3) hat ein um 0,5 eV tieferes Ionisationspotential als Cyclohexadien-(1,4), reduziert aber die Produktbildung (Fig. 2) im selben Umfang wie letzteres. Ausserdem ist die Ion-Moleköl-Reaktion vom Typ  $C_6H_6^+ + C_6H_6 \rightarrow C_6H_7^+ + C_6H_5$  um ca. 36–49 kcal/Mol endotherm [30]. Eine Dissoziation des ersten angeregten Singulett- oder Triplet-Zustandes von Benzol scheint aus energetischen Gründen nicht sehr wahrscheinlich: Zur Dissoziation einer aromatischen C–H-Bindung werden nach neueren Messungen 4,85 eV benötigt [31]. Die Annahme, dass keine Dissoziation des ersten angeregten Singulett-Zustandes von Benzol stattfindet, wird durch den Einfluss von Cyclohexen auf die Produktbildung unterstützt. In Folge seiner hohen

Tabelle 5. Charakteristische Eigenschaften einiger Additive

| Substanz            | $I_P$ | $S_1$ | $T_1$ | $R^a)$ |
|---------------------|-------|-------|-------|--------|
| Benzol              | 9,25  | 4,70  | 3,65  | –      |
| Cyclohexen          | 9,20  | 6,9   | 3,3   | 1      |
| Cyclohexadien-(1,4) | 9,05  | ?     | ?     | 22     |
| Cyclohexadien-(1,3) | 8,54  | 4,4   | 2,3   | 7      |

<sup>a)</sup> Effektive Reaktivität für die Abstraktion von Wasserstoff durch Äthylradikale [28]  
 $I_P$  (Ionisationspotential)  
 $S_1$  (erster angeregter Singlettzustand)  
 $T_1$  (unterster Triplettzustand) in eV/Moleköl

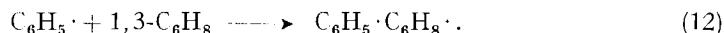
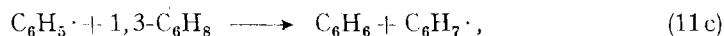
Singulett-Anregungsenergie kann Cyclohexen den ersten angeregten Singulett-Zustand von Benzol nicht löschen. Die Natur des zur Dissoziation einer C–H-Bindung führenden Zustandes kann an den vorliegenden Messungen nicht diskutiert werden. Es scheint jedoch in der Radiolyse von Substanzen mit konjugierten Doppelbindungen keine einfache Korrelation zwischen der Dissoziationsenergie einer bestimmten Bindung und der Häufigkeit ihrer Spaltung zu bestehen: Cycloheptatrien, das eine um ca. 35 kcal/Mol schwächere C–H-Bindung als Benzol besitzt, ergibt bei der Bestrahlung eine ähnliche Radikalausbeute (ESR.-Spektroskopie) wie Benzol [32]. Eine Erklärung der beobachteten Effekte kann durch Reaktionen vom Typus 11 gegeben werden: Als Konkurrenzreaktion zur Anlagerung der Phenylradikale an Benzol erscheint die Abstraktion von Wasserstoff von geeigneten Donatoren wie Cyclohexen und Cyclohexadien-(1,4). Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass dabei jedoch auch gleichzeitig ein angeregter Zustand von Benzol gelöscht wird, der sonst Phenylradikale ergäbe. Dies um so eher, als der hohe Verbrauch der Additive nur durch eine Energieübertragung vom Benzol auf die Diene gedeutet werden kann [33] [34]. Aus Radiolysedaten über die Wasserstoffbildung in den Systemen Cyclohexan-Cyclohexadien-(1,4) bzw. -(1,3) [35] und Cyclohexan-Benzol [36] bzw. Cyclohexadien-(1,4)-Benzol [35] lässt sich abschätzen, dass bei einer Konzentration von 0,1 Mol/l ca. 1% der H-Atome mit Cyclohexadien-(1,4) (Anlagerung + Abstraktion) reagieren. Im Fall von Cyclohexadien-(1,3) sind es ungefähr 2%. Die Anlagerung von Phenylradikalen an Cyclohexen kann gegenüber der Abstraktion von Wasserstoff vernachlässigt werden [37]. Die Annahme, dass die Phenylradikale vor allem durch Abstraktion von Wasserstoff mit den Additiven Cyclohexen und Cyclohexadien-(1,4) reagieren, scheint also gerechtfertigt:



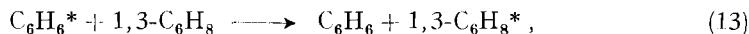
Die Interpretation der gemessenen  $k_P/k_Q$ -Verhältnisse (Tabelle 2) ist infolge des komplexen Bildungsmechanismus der Produkte Biphenyl und 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) unsicher. Der G-Wert von Biphenyl ist nach dem postulierten Schema der Benzolradiolyse proportional zu  $\{k_{5a}[(\text{C}_6\text{H}_7\cdot)] [(C_{12}\text{H}_{11}\cdot)] + k_{6a}[(C_{12}\text{H}_{11}\cdot)]^2\}$ . Obwohl in Gegenwart des Additivs Cyclohexadien-(1,4) die Konzentration der Phenylcyclohexadienyl-Radikale vermindert wird, sollte die Reaktionsgeschwindigkeit der

Reaktion (5a) sich um wenig ändern, da ja nach Reaktion (11b) eine äquivalente Menge Cyclohexadienylradikale erzeugt wird. Gleichzeitig wird auch verständlich, warum die 3-Phenylcyclohexadien-(1,4)-Bildung stets stärker vermindert wird als diejenige von Biphenyl. Aus dem Verhalten von 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) lässt sich daher das Verhältnis  $k_{11b}/k_{11a}$  ermitteln, wenn angenommen wird, dass Phenylcyclohexadien nur nach Reaktion (6a) gebildet wird:  $k_{11b}/k_{11a} \approx 394/37 = 11 \pm 5$ . Für die Wasserstoffabstraktion durch Athylyradikale wurde bei 40 °C ein Wert von ca. 22 gefunden [28]. In Gegenwart von Cyclohexen wurde für die Biphenyl-Bildung ein Wert  $k_Q/k_P$  von  $17 \pm 5$  (Tabelle 2) gefunden, der innerhalb der Fehlergrenze mit dem Wert von 24 für *trans*-Buten-(2) [22] als Additiv übereinstimmt. Das Fehlen eines beobachteten Temperatureffektes mit Cyclohexadien-(1,4) als Additiv lässt sich dahin interpretieren, dass wohl die Geschwindigkeit der Wasserstoffabstraktion durch Phenylradikale erhöht wird, parallel dazu aber auch die Anlagerung der Phenylradikale an Benzol. Es muss daher gelten, dass  $E_3 \approx E_{11b}$  ist.  $E_{11b}$  lässt sich nach der Regel von SEMJONOW [38] mit der neuerdings bestimmten Dissoziationsenergie einer aromatischen C–H-Bindung von 112 kcal/Mol [31] und derjenigen der allylischen C–H-Bindung in Cyclohexadien-(1,4) von 74 kcal/Mol [39] zu ca. 2 kcal/Mol berechnen. Dass die Aktivierungsenergie für die Anlagerung des  $C_6H_5$ -Radikals an Benzol fast Null ist, wird auch von anderen Autoren [5] postuliert. Wird  $k_3$  als  $2 \cdot 10^3$  l/Mol angenommen, so wird  $k_{11b} \approx 10^6$  l/Mol · s.

*Cyclohexadien-(1,3)*: Cyclohexadien-(1,3) als Additiv zeigt die gleiche Wirksamkeit als Inhibitor der Produktbildung von Benzol wie Cyclohexadien-(1,4) (Fig. 2). Die Inhibitorwirkung von Cyclohexadien-(1,3) kann aber nicht nur auf einer H-Abstraktion durch  $C_6H_5$ -Radikale beruhen, da dann ebenfalls  $C_6H_7$ -Radikale entstehen würden. Eine entsprechende Erhöhung des *G*-Wertes von Cyclohexadien-(1,4) kann jedoch nicht beobachtet werden. Dies ist jedoch kein stichhaltiges Argument gegen die intermediäre Bildung von Cyclohexadienylradikalalen, da diese sich sehr leicht an Cyclohexadien-(1,3) anlagern dürften. Die Reaktivität von Cyclohexadien-(1,3) bezüglich der Anlagerung von Methylradikalalen ist ca. 1700mal [40] [41] grösser als diejenige von Benzol. Eine Konzentration von 0,1 Mol/l sollte praktisch sämtliche Phenylradikale einfangen. Da die *G*-Werte von Biphenyl und 3-Phenylcyclohexadien-(1,4) nicht Null sind, muss ein sehr rascher Prozess eine Rolle spielen, der Cyclohexadien-(1,3) verbraucht. Ca. 90% des verbrauchten Cyclohexadien-(1,3) treten als dimere Produkte (DIELS-ALDER-Addukte  $C_{12}H_{16}$ ) in Erscheinung [34]. Infolge der grossen Reaktivität von 1,3- $C_6H_8$  gegenüber Radikalalen muss außer der Wasserstoffabstraktion (11c) durch Phenylradikale noch deren Anlagerung (12) berücksichtigt werden:



Der grosse Verbrauch und die Produktbildung von Cyclohexadien-(1,3) lässt sich durch eine Energietübertragung von Benzol auf das Dien deuten [34]:



Aus Literaturdaten [28] [40] [42] lässt sich das Verhältnis  $k_{11c}/k_{12} \approx 1$  abschätzen. Ist  $k_{11c} \approx k_{11b}$ , so wäre nur die Hälfte der Cyclohexadien-(1,4)-Konzentration an Cyclohexadien-(1,3) nötig, um die gleiche Inhibitorwirkung zu verursachen. Mit den Werten  $k_{13} \approx 10^{10} \text{ 1/Mol} \cdot \text{s}$ ,  $k_{11c} + k_{12} \approx 5 \cdot 10^6$  lässt sich zeigen, dass die Lebensdauer des Phenylradikals

$$\tau_{C_6H_5} / \tau_{C_6H_5^*} = k_{13} \cdot g(C_6H_5^*) / (k_{11c} + k_{12}) (g(C_6H_5 \cdot)) \approx 2 \cdot 10^4$$

grösser sein muss als die Lebensdauer der angeregten Benzolmoleküle, wenn das Verhältnis  $g(C_6H_5^*)/g(C_6H_5 \cdot) \approx 14$  beträgt.

Die vorliegenden Daten zeigen, dass die Annahme von Radikalreaktionen die Radiolysesdaten bei kleinen Dosen zu einem grösseren Teil erklären. Bei höheren Dosen tritt eine Energieübertragung von angeregten Benzolmolekülen auf die Sekundärprodukte auf, wie durch Zugabe von Additiven gezeigt werden kann. Diese angeregten Benzolmolekülen verlieren bei tiefen Dosen ihre Energie, ohne in das Reaktionsschehen einzutreten. Wir werden in weiteren Arbeiten dieser Reihe auf diese Energieübertragung näher eingehen.

Wir danken dem SCHWEIZ. NATIONALFONDS für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 13. Mitteilung: T. GÄUMANN, Chimia 18, 345 (1964).
- [2] T. GÄUMANN, Helv. 46, 2873 (1963).
- [3] T. GÄUMANN, Helv. 44, 1337 (1961).
- [4] S. GORDON, A. R. VAN DYCKEN & T. F. DOUMANI, J. physic. Chemistry 62, 20 (1958).
- [5] E. L. ELIEL, M. EBERHARDT, O. SIMAMURA & S. MEYERSON, Tetrahedron Letters 17, 749 (1962).
- [6] DE LOS F. DE TAR, J. Amer. chem. Soc. 89, 4058 (1967).
- [7] H. FISCHER, J. chem. Physics 37, 1094 (1962); R. W. FESSENDEN & R. H. SCHULER, *ibid.* 38, 773 (1963).
- [8] W. CRAMER, Diss. Univ. Amsterdam 1961.
- [9] J. F. WIBAUT & F. A. HAAK, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 67, 85 (1948).
- [10] G. S. MARVEL & G. E. HARTZELL, J. Amer. chem. Soc. 81, 448 (1959).
- [11] J. HOIGNÉ & T. GÄUMANN, Helv. 46, 365 (1963), und frühere Arbeiten dieser Reihe.
- [12] B. R. WAKEFORD & G. R. FREEMAN, J. physic. Chemistry 68, 2635 (1964).
- [13] R. SIEGRIST, Diss. EPUL, Lausanne 1968.
- [14] R. HUISGEN & G. SORGE, Liebigs Ann. Chem. 566, 162 (1950); R. HUISGEN & R. GRASHLY, *ibid.* 607, 46 (1957).
- [15] M. LEVY & M. SZWARC, J. Amer. chem. Soc. 77, 1949 (1955).
- [16] M. C. SAUER & B. WARD, J. physic. Chemistry 71, 3971 (1967); K. YANG, J. Amer. chem. Soc. 84, 3795 (1962).
- [17] D. G. L. JAMES & R. D. SUART, Chem. Commun. 1966, 484.
- [18] D. SCHULTE-FROHLINDE & F. ERHARDT, Liebigs Ann. Chem. 671, 88 (1964); T. J. HARDWICK, J. physic. Chemistry 66, 1611 (1962); E. W. WEBER, P. F. FORSYTH & R. H. SCHULER, Radiation Res. 3, 68 (1955).
- [19] T. GÄUMANN & R. H. SCHULER, J. physic. Chemistry 65, 703 (1961).
- [20] W. N. PATRICK & M. BURTON, J. Amer. chem. Soc. 76, 2626 (1954).
- [21] J. HINE, J. org. Chemistry 31, 1236 (1966).
- [22] S. B. SRIVASTAVA, Radiochim. Acta 5, 50 (1966).
- [23] H. F. BARZYNSKI, R. R. HENTZ & M. BURTON, J. physic. Chemistry 69, 2034 (1965); E. A. ROJO & R. R. HENTZ, *ibid.* 69, 3024 (1965).
- [24] R. B. CUNDALL & P. A. GRIFFITHS, Trans. Farad. Soc. 61, 1968 (1965).
- [25] M. BURTON & W. N. PATRICK, J. chem. Physics 22, 1150 (1954).
- [26] D. B. PETERSON, T. ARAKAWA, D. A. G. WALMSLEY & M. BURTON, J. physic. Chemistry 69, 2880 (1965).

- [27] M. ANBAR & P. NETA, J. applied Radiation Isotopes *16*, 227 (1965).
- [28] A. C. R. BROWN & D. G. L. JAMES, Canad. J. Chemistry *43*, 660 (1965).
- [29] J. L. MAGEE, in «Comparative Effects of Radiation», M. BURTON, J. KIRBY-SMITH & J. L. MAGEE, Eds., Wiley, New York 1960.
- [30] H.-D. KLOTZ, H. DROST & W. SCHULZ, Z. physik. Chem. *237*, 305 (1968).
- [31] A. S. RODGERS, D. M. GOLDEN & S. W. BENSON, J. Amer. chem. Soc. *89*, 4578 (1967).
- [32] S. ARAI, S. SHIDA, K. YAMAGUCHI & Z. KURI, J. chem. Physics *37*, 1885 (1962).
- [33] B. ZIMMERLI & T. GÄUMANN, Helv. *52* (1969), im Druck; B. ZIMMERLI & T. GÄUMANN, Radiochim. Acta *8* (1969), im Druck.
- [34] B. ZIMMERLI & T. GÄUMANN, Chem. Commun. *1969*, im Druck.
- [35] T. OKADA, S. TAKAMUKA & H. SAKURAI, Nippon Kagaku Zasshi *86*, 1118 (1965).
- [36] A. E. G. BERGDOLT, Diss. TH Karlsruhe 1965.
- [37] R. F. BRIDGER & G. A. RUSSELL, J. Amer. chem. Soc. *85*, 3754 (1963).
- [38] N. N. SEMJONOW, in «Einige Probleme der chemischen Kinetik und Reaktionsfähigkeit», Akademie-Verlag, Berlin 1961.
- [39] S. W. BENSON, J. chem. Educ. *42*, 502 (1965).
- [40] M. SZWARC & J. H. BIRKS, in «Theoretical Organic Chemistry, Proceedings and Discussion of the Kékulé Symposium London 1958», Butterworths, London 1959.
- [41] L. HERK, M. FELD & M. SZWARC, J. Amer. chem. Soc. *83*, 2998 (1961).
- [42] J. GRESSER, A. RAJBENBACH & M. SZWARC, J. Amer. chem. Soc. *83*, 3005 (1961); D. G. L. JAMES & R. D. SUART, J. physic. Chemistry *69*, 2362 (1965).

## 86. Zur Biosynthese des Strychnins

135. Mitteilung über Alkaloide<sup>1)</sup>

von **Ch. Schlatter, E. E. Waldner und H. Schmid**  
sowie **W. Maier und D. Gröger**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich und  
Institut für Biochemie der Pflanzen  
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Halle (Saale)

(24. II. 69)

*Summary:* From the feeding of young plants of *Strychnos nux-vomica* with [<sup>14</sup>C]-1- and [<sup>14</sup>C]-2-acetate it could be deduced that the C-atoms 22 and 23 were derived from acetate. [<sup>14</sup>C]-2-mevalonate, [<sup>14</sup>C]-2-geraniol and [<sup>14</sup>C]-2-geranyl pyrophosphate were also incorporated into strychnine. The distribution of radioactivity in the «mevalonate-strychnine» was in agreement with the monoterpenoid hypothesis. Feeding experiments especially with [<sup>14</sup>C]-tryptophane showed that the main production centre of the alkaloid lay in the roots and that only a small part of it was carried to the leaves. Tritium labelled WIELAND GUMLICH aldehyde as well as N<sub>(a)</sub>-[<sup>14</sup>C]-1-acetyl WIELAND GUMLICH aldehyde were not converted into strychnine by *S. nux-vomica*.

Das Alkaloid Strychnin (I) aus verschiedenen *Strychnos*-Arten unterscheidet sich von anderen C<sub>20</sub>–21-Indolalkaloiden durch die zusätzliche Anwesenheit einer das N<sub>(a)</sub>- und das Atom C(17) verbindenden C<sub>2</sub>-Brücke (C(22)–C(23)). In einer vorläufigen Mitteilung [2] wurde gezeigt, dass diese zwei Atome aus Acetat stammen.

Im folgenden werden nun diese und weitere Versuche ausführlich beschrieben. Die Acetat-Versuche wurden wie folgt ausgeführt: Natrium-[<sup>14</sup>C]-1- und -[<sup>14</sup>C]-2-acetat hat man an 4–8 Monate alte Pflänzchen von *Strychnos nux-vomica* L. (*Loganiaceae*)

<sup>1)</sup> 134. Mitteilung vgl. [1].