

## 248. Strahlungskemie von Kohlenwasserstoffen

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

### Hexan-N<sub>2</sub>O

von André Menger und Tino Gäumann

Institut für physikalische Chemie der ETH, Lausanne

(15. X. 69)

*Summary.* N<sub>2</sub>O has the following effects on the radiolysis of light and heavy hexane: It decreases the bimolecular part of the hydrogen production. A corresponding N<sub>2</sub>-production amounts to the double of this decrease. The speed of competition is very much faster at higher temperature. The amount of C–C-bond split yielding alkyl radicals is decreased but not suppressed. The initial amount of hexyl radicals formed is not changed and shows no isotope effect, whereas an additional production of these radicals shows such an effect. They are probably formed by the abstraction by OH-radicals that are products of the neutralization reaction of N<sub>2</sub>O<sup>–</sup> with the hexyl cation. This additional amount contributes mainly to the 3-hexyl-isomer. The part of the additional hexene formation that exceeds the amount produced by disproportionation from hexyl radicals is formed in a unimolecular process yielding water as the second product. This is a main product, hexanols and hexanones have not been found. A partial product balance involving hydrogen, hexyl and hexene is presented. The disproportionation/combination ratio for hexyl radicals is according to this balance 0.75.

**1. Einleitung.** – Seit den grundlegenden Untersuchungen von SHOLES & SIMIC [2] über Stickoxidul als Elektronenfänger in radiolytischen Systemen erfreut sich diese Substanz steigender Beliebtheit. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass auf Grund der bisherigen Erfahrungen angenommen werden darf, dass N<sub>2</sub>O im untersuchten Konzentrationsbereich nur als Elektronenakzeptor wirkt und dass die Folgereaktionen meistens das Produktspektrum der Radiolyse nicht sehr komplizieren. Wenn auch angenommen werden darf, dass N<sub>2</sub>O die negative Ladung einfängt, so herrschen über das weitere Schicksal der negativen Species einige Kontroversen [3] [4] [5] [6]. Die vorwiegende Zahl der Untersuchungen von Kohlenwasserstoff-Stickoxidul-Systemen beschränkt sich hauptsächlich auf Cyclohexan. Der wesentliche Grund hierfür mag sein, dass die radiolytischen Hauptprodukte in diesem Lösungsmittel einfach zu bestimmen sind. Dies hat aber den Nachteil, dass es schwierig ist, aus der Änderung der Produktbildung auf einen speziellen Mechanismus zu schliessen. Hexan erlaubt infolge der Vielfalt seiner Produkte ein besseres Abwägen verschiedener Reaktionshypothesen, ausserdem gestattet das breitere Temperaturintervall seiner flüssigen Phase ein besseres Erfassen der Temperaturabhängigkeit. Deshalb berichten wir im folgenden über einige Untersuchungen im Hexan-N<sub>2</sub>O-System in flüssiger Phase.

**2. Experimentelles.** – 2.1. *Substanzen.* Hexan, PHILLIPS «research grade», an einer 9-m-Kolonne mit 1,2,3-Tris-(2-cyano-äthoxy)-propan als flüssiger Phase von olefinischen Verunreinigungen getrennt. N<sub>2</sub>O: Gas für medizinische Zwecke<sup>2)</sup>, Reinheitsgrad 99,4%. C<sub>6</sub>D<sub>14</sub> wurde durch

<sup>1)</sup> 17. Mitteilung, s. [1].

<sup>2)</sup> Stickstoffoxidul wurde uns freundlicherweise von der Firma SOCSIL in Renens zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken möchten.

katalytische Deuterierung in Gasphase hergestellt. Sein Deuterierungsgrad schwankte je nach Versuchsreihe zwischen 98,5 und 99,8%. Reinigung wie leichtes Hexan.

**2.2. Bestrahlungen.** Hexan wurde in Mengen von ca. 1 ml/Ampulle über Molekularsieb A 5 getrocknet und entgast, eine vorgemessene Menge  $N_2O$  hinzukondensiert und in einer Co-Quelle (GAMMACELL 220, 0,5 Mrad/h) bestrahlt, wobei im Mittel fünf Ampullen im Dosisbereich 1–10 Mrad eine Serie bildeten, deren  $G$ -Werte gemittelt oder, wo notwendig, auf die Dosis Null extrapoliert wurden.

**2.3. Analysen.** Das Produktgemisch wurde wie in früheren Arbeiten dieser Reihe gas-chromatographisch aufgetrennt. Die bei  $-200^\circ$  nicht kondensierbaren Gase  $H_2$  und  $N_2$  wurden mit einer TOEPLER-Pumpe abgepumpt, auf einer gas-chromatographischen Kolonne über Molekularsieb A 5 aufgetrennt und mit einem Katharometer gemessen. Die Messung der  $H_2/HD/D_2$ -Verhältnisse erfolgte mit Hilfe eines Massenspektrometers, das zuvor mit Mischungen bekannter Zusammensetzung geeicht worden war. Eine exakte Bestimmung des gebildeten Wassers bereitete uns Schwierigkeiten. Am besten bewährte sich die folgende Methode: In die zu bestrahlende Ampulle gab man eine abgewogene Menge  $LiAlH_4$  (5 mg). Dieses reagiert mit dem gebildeten Wasser und der freiwerdende Wasserstoff konnte gemessen werden. Gleichzeitig wurde ein Parallelversuch ohne Lithiumaluminiumhydrid bestrahlt. Die Differenz der Wasserstoffbildung ergab einen Wert für das entstandene Wasser gemäss der folgenden Reaktionsgleichung:



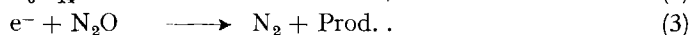
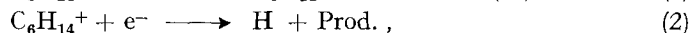
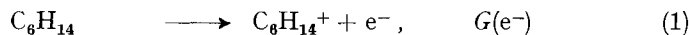
Das  $LiAlH_4$  hatte keinen Einfluss auf die übrigen Produkte. Zur Kontrolle führten wir einige Versuche mit  $LiAlD_4$  durch, wobei die Wasserstoffisotope  $H_2$ ,  $D_2$  und wenig  $HD$  getrennt bestimmt wurden. Eine weitere Überprüfung bestand darin, nach der Bestrahlung den Wasserstoff abzupumpen, die Lösung auf  $LiAlH_4$  zu sublimieren und den erneut gebildeten Wasserstoff zu messen. Alle diese Methoden ergaben übereinstimmende Resultate, doch war die Reproduzierbarkeit des ersten Verfahrens wegen der geringen Mengen und der Notwendigkeit der Differenzbildung nicht sehr gut. Die Bestimmung der deuterierten Kohlenwasserstoffprodukte erfolgte gas-chromatographisch [7]. Die in den Figuren angegebenen Werte stammen aus verschiedenen Versuchsreihen, die teilweise über mehrere Jahre auseinanderliegen. Sie ergeben ein Bild über die Reproduzierbarkeit, die man von solchen Messungen erwarten darf. Es sei angeführt, dass sich die Zahl der zu messenden Produkte durch die Verwendung deuterierter Gemische von ungefähr 40 auf etwas über 120 erhöht.

**2.4. Löslichkeit von  $N_2O$ .** Zur Konzentrationsberechnung ist neben dem Ampullenvolumen und der Hexanmenge noch die Kenntnis des Löslichkeitskoeffizienten von  $N_2O$  vonnöten. Die mit Hilfe einer Standardmethode gemessenen Koeffizienten  $\alpha$  lassen sich zwischen  $-80^\circ$  und  $+25^\circ$  in folgender Form als Funktion der absoluten  $T$  °K darstellen:

$$1/\alpha = (1,1 \pm 0,2) - (192 \pm 47)/T^3).$$

Daraus bestimmen sich die Werte  $\alpha = 24$  bzw. 1,7 ml NTP  $N_2O$ /ml Hexan für  $-70^\circ$  und  $+50^\circ C$ .

**3. Resultate und Diskussion.** – Die gemessenen Resultate sind für  $-70^\circ$  in Tabelle 1 und für  $+50^\circ$  in Tabelle 2 zusammengestellt. Bei beiden Temperaturen lässt sich eine Abnahme der Wasserstoffproduktion mit steigender  $N_2O$ -Konzentration beobachten. Der Elektroneneinfang durch  $N_2O$  lässt sich durch folgendes Reaktionsschema beschreiben:



Wir haben an anderer Stelle dargelegt, dass sich, einem Vorschlag von DYNE folgend [8], bei  $-70^\circ$  die Wasserstoffproduktion in einen unimolekularen und einen

<sup>3)</sup> Die in dieser Arbeit angegebenen Fehler entsprechen den Standardabweichungen, berechnet aus der Regressionsgeraden.

Tabelle 1. *G*-Werte der Produkte bei  $-70^\circ$ 

	Mol-% N <sub>2</sub> O				
	0	1,3	2,0	3,1	3,8
H <sub>2</sub>	4,0	2,80	2,45	2,14	2,00
N <sub>2</sub>			3,25	3,85	4,30
Äthan, Äthylen	0,40		0,29	0,19	0,12
Propan	0,32		0,24	0,19	0,15
Propen	0,10		0,08	0,06	0,05
Butan	0,26		0,20	0,20	0,16
Buten-1	0,13		0,01	0,075	0,064
Buten-2	0,014		0,014	0,011	0,011
Pentan	0,11		0,09	0,10	0,07
Penten-1	0,05		0,04	0,04	0,03
Hexene	2,75		3,85	4,30	3,80
Octan	0,060	0,028	0,028	0,023	0,024
4-Äthylheptan	0,058	0,038	0,038	0,031	0,036
4-Methyloctan	0,065	0,036	0,032	0,027	0,030
Nonan	0,044	0,020	0,024	0,019	0,020
4-Äthylloctan	0,071	0,040	0,046	0,038	0,039
5-Methylnonan	0,075	0,034	0,032	0,032	0,033
Decan	0,042	0,020	0,024	0,019	0,020
Dimere	0,73	0,98	1,15	1,19	1,30
Verteilung der Hexyle:	1-Hexyl/2-Hexyl/3-Hexyl				
aus intermediären Produkten	25/40/35	22/38/40	24/35/41	23/35/42	23/35/42
aus Dimeren	26/44/30	25/39/36	24/38/38	24/38/38	23/36/42

Tabelle 2. *G*-Werte der Produkte bei  $+50^\circ$ 

	Mol-% N <sub>2</sub> O					
	0	0,066	0,117	0,176	0,235	0,470
H <sub>2</sub>	5,40	5,05	3,60	3,50	3,40	3,05
N <sub>2</sub>		1,30	2,60	3,00	3,45	4,00
Äthan, Äthylen	0,81	0,88	0,77	0,74	0,63	0,72
Propan	0,70	0,78	0,71	0,67	0,65	0,49
Propen	0,19	0,21	0,18	0,16	0,15	0,09
Butan	0,42	0,50	0,43	0,40	0,40	0,34
Buten-1	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,05
Pentan	0,025	0,040	0,03	0,03	0,03	0,03
Hexene	2,78	4,03	3,95	4,25	4,30	4,60
Octan	0,027	0,033	0,030	0,026	0,026	0,026
4-Äthylheptan	0,030	0,043	0,042	0,044	0,041	0,036
4-Methyloctan	0,043	0,050	0,045	0,048	0,042	0,036
Nonan	0,022	0,027	0,024	0,022	0,023	0,019
4-Äthylloctan	0,031	0,043	0,036	0,039	0,037	0,035
5-Methylnonan	0,038	0,044	0,040	0,038	0,038	0,035
Decan	0,019	0,024	0,022	0,020	0,020	0,020
Dimere	1,39	1,73	1,81	1,88	1,98	1,94
Verteilung der Hexyle:	1-Hexyl/2-Hexyl/3-Hexyl					
aus intermediären Produkten	18/45/37	22/42/36	22/41/37	20/40/40	22/39/39	22/39/39
aus Dimeren	13/52/35	13/50/37	13/49/38	13/49/38	13/49/38	12/46/43

bimolekularen Anteil zerlegen lässt [9]. Der bimolekulare Anteil geht nicht über thermische Wasserstoffatome und wird von NO konkurrenziert [1]. Bei höheren Temperaturen kommt ein zweiter bimolekularer Anteil hinzu, der sich über Reaktionen thermischer Wasserstoffatome verstehen lässt. RAJBENBACH *et al.* [10] klassifizieren sie wie folgt:

$$G(\text{H}_2) = G'(\text{H}_2) + G''(\text{H}_2) + G'''(\text{H}_2) ,$$

$G'(\text{H}_2)$ : Wasserstoff mit Ionen als Vorläufer,

$G''(\text{H}_2)$ : Wasserstoff aus thermischen Wasserstoffatomen,

$G'''(\text{H}_2)$ : Wasserstoff aus unimolekularem Zerfall.

Nach diesen Autoren entspricht  $G'(\text{H}_2)$  dem  $G(e^-)$  der Gleichung (1), falls jedes Elektron eine Wasserstoffmolekel gemäss (2) bildet. Diese Argumentation ist aber nicht unbedingt stichhaltig, da die Neutralisierungsreaktion des Hexan-Kations mit den negativen Ladungen der Produkte von (3) auch wieder einen Beitrag zur Wasserstoffproduktion geben könnte. Wird dieser Beitrag vernachlässigt, so muss die Abnahme der Wasserstoffproduktion  $\Delta G(\text{H}_2)$  folgendermassen mit der  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration zusammenhängen:

$$G(e^-)/\Delta G(\text{H}_2) = 1 + k_2/(k_3 \cdot \text{N}_2\text{O}) . \quad (\text{a})$$

Daraus lassen sich die folgenden Werte berechnen:

$$-70^\circ: \quad G(e^-) = 3,1 \pm 0,1 , \quad k_3/k_2 = 6,4 \pm 0,2 \text{ l/Mol} ,$$

$$+50^\circ: \quad G(e^-) = 2,5 \pm 0,1 , \quad k_3/k_2 = 270 \pm 20 \text{ l/Mol} .$$

Zum ersten fällt der hohe Wert von  $k_3/k_2$  bei  $50^\circ$  auf, der sehr viel grösser als in ähnlichen Systemen ist. Für  $\text{CCl}_4$  als Elektronenfänger ist er beispielsweise 30 l/Mol, für Benzol 6 l/Mol, unabhängig von der Temperatur [11]. Da es sich um die reziproke Darstellung einer Differenz zweier  $G$ -Werte handelt, haben die kleinen Differenzen, die naturgemäss mit einem grossen relativen Fehler behaftet sind, einen unverhältnismässig grossen Einfluss auf die Bestimmung der Steigung. Einen ähnlichen Einfluss hat eine Sekundärreaktion, die bei einem eventuell nur geringen Einfluss auf das Reaktionsgeschehen die Eigenschaft hat, schon bei kleinen Konzentrationen des Fängers wirksam zu sein. Wir fragen uns daher, ob dem hohen Wert eine Bedeutung zugemessen werden darf, solange er nicht durch weitere Messreihen belegt ist. Die Werte für  $G(e^-)$  nehmen mit steigender Temperatur etwas ab. Sie sind an der unteren Grenze dessen, was für den  $G$ -Wert der Ionenpaare angenommen wird. Von WARMAN *et al.* wird eine komplizierte Gleichung zur Berechnung von  $G(e^-)$  vorgeschlagen, die Quadratwurzelterme der Fängerkonzentration beinhaltet [12]. Das von uns gemessene Konzentrationsintervall ist jedoch zu klein, um diese Gleichung testen zu können. Um einen Einblick in die Wasserstoffproduktion zu erhalten, haben wir neben den Messungen in deuterierten Gemischen noch solche in ternären Gemischen mit  $\text{N}_2\text{O}$  durchgeführt, die in Fig. 1 für die Funktionen

$$G(\text{H}_2)/(1-x) = \alpha + \beta \cdot (1-x) , \quad (\text{b})$$

$$G(\text{D}_2)/x = \alpha' + \beta' \cdot x , \quad (\text{c})$$

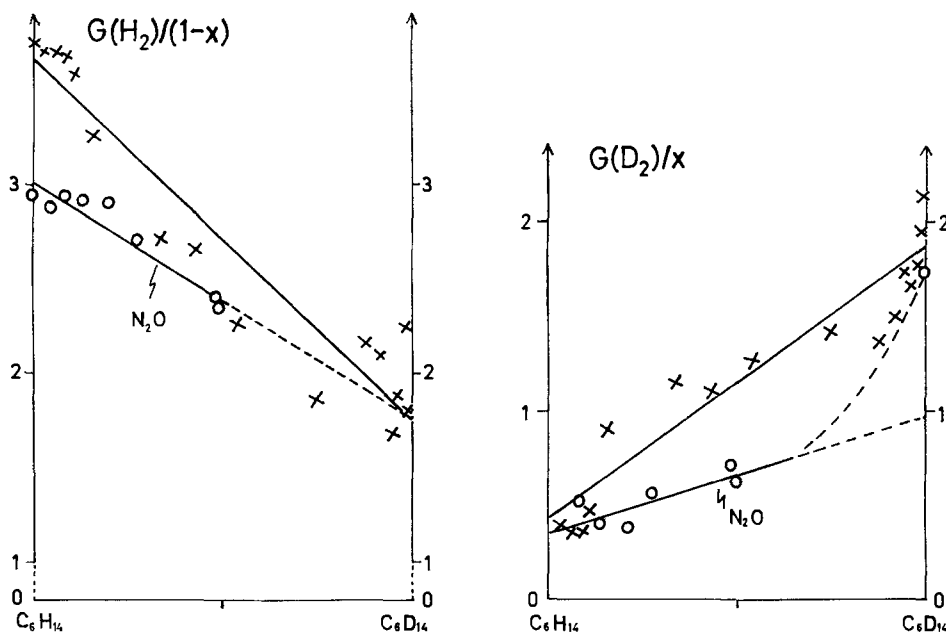


Fig. 1. Die Wasserstoffproduktion in Gemischen von leichtem und von deuteriertem Hexan bei  $-70^\circ$   
Untere Kurven mit 0,06 Mol/l  $\text{N}_2\text{O}$

mit  $x$  als Molenbruch von  $\text{C}_6\text{D}_{14}$  dargestellt sind.  $\alpha$  bzw.  $\alpha'$  entsprechen dem unimolekularen,  $\beta$  und  $\beta'$  dem bimolekularen Anteil der Wasserstoffbildung. Die Fehlergrenzen einer solchen Messung sind naturgemäss hoch und lassen keine vollkommen eindeutige Interpretation zu. Im Gegensatz zu unserer an anderer Stelle geäusserten Meinung [9] scheint uns die folgende Deutung besser den Tatsachen zu entsprechen, dass  $\text{N}_2\text{O}$  den bimolekularen Anteil verringert, während sich der unimolekulare Anteil innerhalb der (recht grossen) Fehlergrenzen nicht verändert. Die eingezeichneten Geraden sind die berechneten Regressionsgeraden durch die Messpunkte, wobei der Punkt für das binäre Gemisch  $\text{C}_6\text{D}_{14}\text{-N}_2\text{O}$  nicht in die Rechnung einbezogen wurde. Die für  $-70^\circ$  berechneten Geraden sind die folgenden:

ohne  $\text{N}_2\text{O}$ :  $\alpha = 1,8 \pm 0,1$ ,  $\beta = 1,9 \pm 0,2$ ,  $\alpha' = 0,42 \pm 0,08$ ,  $\beta' = 1,4 \pm 0,2$ ;

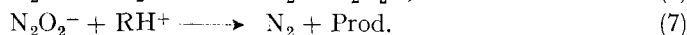
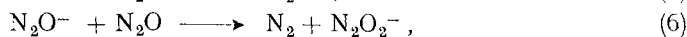
mit  $\text{N}_2\text{O}$ :  $\alpha = 1,8 \pm 0,1$ ,  $\beta = 1,2 \pm 0,2$ ,  $\alpha' = 0,36 \pm 0,07$ ,  $\beta' = 0,6 \pm 0,2$ .

Der Messpunkt für das reine  $\text{C}_6\text{D}_{14}$  mit  $\text{N}_2\text{O}$  liegt signifikant ausserhalb der Geraden (c) mit  $\text{N}_2\text{O}$  als Zusatz. Neben der naheliegenden Erklärung, dass es sich um einen Messfehler handelt – was angesichts der Schwierigkeit, sehr sauberes, hochdeuteriertes  $\text{C}_6\text{D}_{14}$  zu erhalten, nicht von der Hand zu weisen ist –, kann diese Abweichung nur dadurch erklärt werden, dass mit  $\text{N}_2\text{O}$  thermische Deuteriumatome gebildet werden, deren Anteil an der  $\text{D}_2$ -Bildung wegen des Isotopie-Effekts erst bei hoher  $\text{C}_4\text{D}_{14}$ -Konzentration zur Auswirkung kommt. Eine Bestätigung dieses etwas unerwarteten Befundes steht allerdings noch aus.

Wenn das obenerwähnte Reaktionsschema den Tatsachen exakt entsprechen würde, müsste auch die Stickstoffbildung ein Mass für die gebildeten Elektronen sein. Die Reaktion (siehe z. B. [13]):



ist nach WARMAN zumindest in der Gasphase endotherm [4], weshalb dieser Autor den folgenden vereinfachten Reaktionsmechanismus vorschlägt:



Demzufolge müsste sich doppelt soviel Stickstoff bilden wie weniger Wasserstoff erzeugt wird. Dies wurde von SATO für Cyclohexan bei Zimmertemperatur gefunden [5]. Aus einer Gleichung analog (a) ergeben sich für Hexan die folgenden Werte:

$$\begin{aligned} -70^\circ: \quad G(N_2)_\infty &= 6,4 \pm 0,6, & k_3/k_2 &= 6 \pm 1 \text{ l/Mol}, \\ +50^\circ: \quad G(N_2)_\infty &= 4,9 \pm 0,2, & k_3/k_2 &= 120 \pm 10 \text{ l/Mol}. \end{aligned}$$

Für die  $G$ -Werte der Stickstoffproduktion trifft der Befund von SATO demzufolge innerhalb der Fehlergrenzen auch für Hexan zu. Der Wert von  $k_3/k_2$  für  $50^\circ$  aus  $G(N_2)$  ist allerdings ausserhalb der Fehlergrenzen verschieden von demjenigen aus  $\Delta G(H_2)$ , obwohl ein allfälliger Fehler in der Konzentrationsbestimmung beide Werte gleich beeinflussen würde. Wenn die Reaktion (2) den bimolekularen Anteil der Wasserstoffproduktion beschreibt, wird als Zweitprodukt mit grosser Wahrscheinlichkeit Hexylradikal gebildet, das in der Folge durch Kombination Dimere und intermediäre Produkte mit sieben bis zwölf Kohlenstoffatomen und durch Disproportionierung Hexene bildet. In Fig. 2 sind die Messpunkte für die Produktion von  $C_6D_{13}$ -Radikalen eingezeichnet, wie sie sich aus der Summe der Dimeren und intermediären Produkte berechnen lässt. Die eingezeichneten Geraden entsprechen den Regressionsgeraden ohne  $N_2O$ -Zusatz [9], das schraffierte Gebiet entspricht der Mehrbildung infolge  $N_2O$ . Erstaunlich ist, dass die  $C_6D_{13}$ -Produktion nicht verändert wird, obwohl die  $D_2$ -Produktion verringert wird. Bei höheren  $C_6H_{14}$ -Konzentrationen macht sich ein Anteil bemerkbar, der offenbar durch einen Vorläufer gebildet wird, der D- bzw. H-Atome zu abstrahieren vermag, dabei aber einem Isotopie-Effekt unterworfen ist.

Bei der Neutralisierungsreaktion sollte eine der Reduktion der Wasserstoffproduktion äquivalente Menge Wasser gebildet werden. Die diesbezüglichen  $G$ -Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Es ergibt sich das gleiche Bild wie für  $G(N_2)$  und  $\Delta G(H_2)$ : raschere Zunahme mit der Konzentration bei höherer Temperatur auf einen kleineren  $G$ -Wert als bei  $-70^\circ$ . Obwohl die Fehlergrenzen gross sind, scheint uns der  $G$ -Wert

Tabelle 3.  $G$ -Werte für die Bildung von Wasser in Hexan- $N_2O$

$-70^\circ$	Mol-% $N_2O$	0,8	1,2	1,9	2,0	2,4	3,8
	$G(H_2O)$	1,5	2,2	3,8	3,5	2,9	5,5
$+50^\circ$	Mol-% $N_2O$	0,06	0,10	0,14	0,15	0,18	
	$G(H_2O)$	3,0	3,6	2,2	2,9	3,2	

Der Messfehler liegt bei  $\pm 25\%$ .

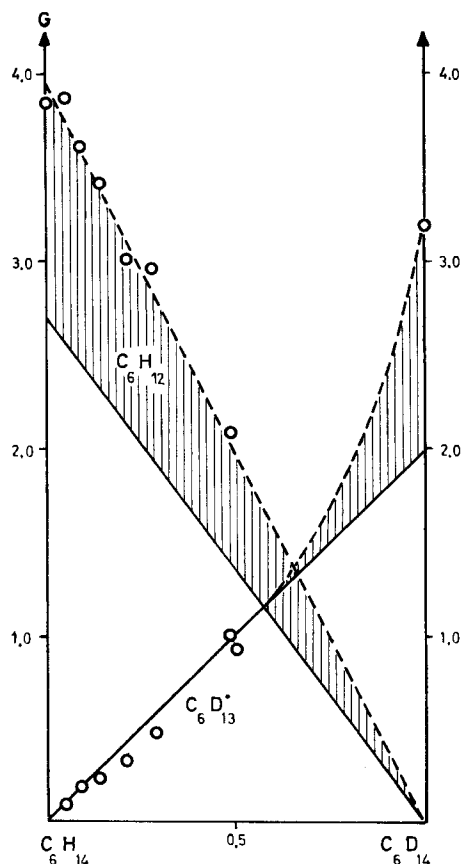


Fig. 2. Die Bildung von leichtem Hexen und  $C_6D_{13}$ -Radikalen bei  $-70^\circ$  mit  $0,06 \text{ Mol/l } N_2O$

von Wasser grösser als derjenige der Wasserstoffabnahme. Dies wird auch durch die Hexen-Bildung bestätigt, die mit  $N_2O$  zunimmt. Dies entspricht aber nicht dem vereinfachten Schema (1)–(7). Die Ergebnisse lassen sich durch die folgende teilweise Produktbilanz erklären:

		$n\text{-}C_6H_{14}$	$n\text{-}C_6D_{14}$
$G(\text{Wasserstoff})$	unimolekular gebildet bimolekular gebildet total	$1,8 \pm 0,1$ $1,9 \pm 0,2 \text{ (1,8)}$ $\frac{3,7}{\phantom{0,0}}$	$0,4 \pm 0,1$ $1,4 \pm 0,2 \text{ (1,7)}$ $\frac{1,8}{\phantom{0,0}}$
$G(\text{Hexen})$	aus unimol. Prozess aus Disproportionierung total	$\rightarrow 1,8$ $(0,8)$ $\frac{2,6 \pm 0,2}{\phantom{0,0}}$	$\rightarrow 0,4$ $(0,7)$ $\frac{1,1 \pm 0,1}{\phantom{0,0}}$
$G(\text{Hexyl})$	aus Kombination aus Disproportionierung total	$\times 2$ $\rightarrow 2,1 \pm 0,2$ $(1,6)$ $\frac{(3,7)}{\phantom{0,0}}$	$\times 2$ $\rightarrow 2,0 \pm 0,2$ $(1,4)$ $\frac{(3,4)}{\phantom{0,0}}$

In dieser Zusammenstellung bedeuten eingeklammerte Zahlen berechnete Werte. Die Wasserstoffbildung lässt sich in zwei Teile aufspalten: einen unimolekularen und einen bimolekularen Prozess. Wenn wir den Anteil vernachlässigen, bei dem beide Wasserstoffatome vom gleichen C-Atom stammen [7] oder annehmen, dass sich die bisubstituierten Methylene in Hexen umlagern, muss dem ersteren Anteil eine aliquote Menge Hexen entsprechen, das in der gleichen Reaktion gebildet wird. Durch Differenzbildung mit dem Gesamt-G-Wert von Hexen ergibt sich der Betrag, der aus der Disproportionierungsreaktion der Hexylradikale stammt. Der Anteil der Hexylradikale, der durch Kombination verschwindet, kann durch Aufsummieren aus den G-Werten der intermediären Produkte und der Dimeren errechnet werden. Im Prinzip muss bei den intermediären Produkten noch eine Korrektur angebracht werden für ihre Bildung aus der Kombination zweier Alkylradikale mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen, wie wir dies an anderer Stelle zeigten [7]. Diese Korrektur ist jedoch gering. Aus den Werten 0,8 und 2,1 für  $C_6H_{14}$ , bzw. 0,7 und 2,0 für  $C_6D_{14}$  lässt sich ein Wert von 0,75 für das Verhältnis von Disproportionierung zu Kombination bestimmen. Dieser Wert stimmt ausgezeichnet mit dem Wert von 0,73 überein, den BARKER bei der Radiolyse von Quecksilber-di-*n*-hexyl gefunden hatte [14]. Diese Übereinstimmung überrascht uns, da BARKER seine Versuche bei 18° durchführte. Wie wir an anderer Stelle zeigten [7], besitzt die Disproportionierung wahrscheinlich eine um ca. 300 cal/Mol kleinere Aktivierungsenergie als die Kombination, so dass der Wert für – 70° grösser sein sollte als derjenige für 18°.

Da bei der Disproportionierung ebensoviel Hexan wie Hexen entsteht, ist der Anteil der Hexylradikale, der über Disproportionierung verschwindet, 1,6 bzw. 1,4 für  $C_6D_{14}$ . Diese Abschätzung ist gültig unter der Voraussetzung, dass sich das Verhältnis Disproportionierung/Kombination entweder nicht ändert bei der Reaktion mit anderen Alkylradikalen, oder dass die Konzentration dieser Alkylradikale klein ist gegenüber derjenigen der Hexylradikale. Wenn auch beide Voraussetzungen nicht vollständig zutreffen, so darf doch angenommen werden, dass der dadurch gemachte Fehler nicht sehr gross ist. Der Hälfte der G-Werte der Hexylradikale muss der bimolekulare Anteil des gebildeten Wasserstoffs entsprechen, wenn die übliche Voraussetzung gemacht wird, dass in Reaktion (2) zwei Hexyle entstehen. Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten ist gut. Die obenstehenden Überlegungen sind deshalb zulässig, weil bei – 70° sowohl die Abstraktion wie auch die Additionsreaktion an Olefine vernachlässigt werden kann.

Für eine Konzentration von 0,06 Mol/l  $N_2O$  lässt sich die folgende Bilanz aufstellen:

		$n-C_6H_{14}$	$n-C_6D_{14}$
$\Delta G(\text{Wasserstoff})$		– 0,8	– 0,4
$G(\text{Hexen})$	ohne $N_2O$	2,6	1,0
	mit $N_2O$	$4,0 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$
	$\Delta G(\text{Hexen})$	1,4 (0,7)	1,2 (1,0)
		$\uparrow \times 0,43$	$\uparrow \times 0,43$
$G(\text{Hexyl})$	ohne $N_2O$	3,8	3,4
	mit $N_2O$	5,4	5,8
	$\Delta G(\text{Hexyl})$	1,6	2,4

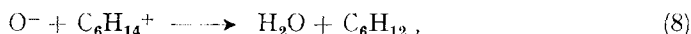
Mit dem Wert von 0,75 lässt sich aus der Zunahme von  $\Delta G(\text{Hexyl})$  der eingeklammerte Wert für  $\Delta G(\text{Hexen})$  berechnen. Er ist kleiner als der gemessene Wert. Aus Tabelle 4



Tabelle 4. *G-Werte der Hexene*

Temp.	Mol-% N <sub>2</sub> O	Hexen-1	<i>tr</i> -Hexen- (3)	<i>tr</i> -Hexen- (2)	<i>cis</i> -Hexen- (2)
– 70°	0	0,68	0,33	1,25	0,50
	2,0	1,18	0,50	1,85	0,32
	3,1	1,30	0,55	2,10	0,34
	3,7	1,20	0,50	1,77	0,31
+ 50°	0	0,70	0,33	1,25	0,50
	0,07	1,30	0,67	1,62	0,44
	0,12	1,43	0,75	1,30	0,47
	0,18	1,50	0,66	1,63	0,46
	0,24	1,55	0,63	1,58	0,55
	0,47	1,74	0,63	1,66	0,57

ist ferner ersichtlich, dass die verschiedenen isomeren Hexene nicht die gleichen Zunahmen zeigen. Vornehmlich bei tiefer Temperatur ist der Anteil der *trans*-Form grösser, während sich derjenige der *cis*-Form kaum ändert. Wir haben dies auf eine Reaktion der folgenden Art zurückgeführt [9]:



wobei das Wesentliche dieser Reaktion ist, dass Hexen in einem unimolekularen Schritt gebildet wird. Bei der Neutralisierungsreaktion (2), die offenbar in einem ersten Schritt Wasserstoffatome und Hexylradikale liefert, wird zumindest das zweite Produkt in deuteriertem Hexan unverändert gebildet. Das Wasserstoffatom oder sein Vorläufer könnte mit N<sub>2</sub>O reagieren. Die Reaktion



ist in Gasphase bekannt mit einer Aktivierungsenergie von 16,3 kcal/Mol [15]. Diese hohe Aktivierungsenergie ist keineswegs prohibitiv für eine Neutralisierungsreaktion, bei der bedeutend grössere Energieumsätze getätigt werden. Das dabei entstehende Hydroxyl kann für die Mehrproduktion der Hexylradikale (in Fig. 2 schraffiert) verantwortlich gemacht werden. Gleichzeitig wird die Verteilung der Hexylradikale verändert. Bei tiefer Bestrahlungstemperatur ist es vornehmlich das 3-Hexyl, das zur Hauptsache gebildet wird. Bei höherer Temperatur wird die primäre Verteilung durch die Abstraktionsreaktion primärer Alkylradikale, die hauptsächlich sekundäre Hexylradikale liefert, verändert; mit steigender N<sub>2</sub>O-Konzentration nimmt jedoch wiederum das 3-Hexyl am meisten zu. OH ist ein sehr reaktives Radikal, das weniger Selektivität zeigen sollte als das Wasserstoffatom. Die Gründe für die vermehrte Bildung von 3-Hexyl sind uns nicht klar.

N<sub>2</sub>O bewirkt neben der Zunahme der Dimeren eine Abnahme der intermediären Produkte, die aus der Kombination von Alkylradikalen mit ein bis fünf Kohlenstoffatomen unter sich oder mit einem Hexyl entstehen. Die Wahrscheinlichkeit für eine C–C-Spaltung wird durch N<sub>2</sub>O offenbar verringert. Die wesentlichen Wirkungen von N<sub>2</sub>O sind: eine Zunahme der Hexylkonzentration und des unimolekular gebildeten Hexens sowie eine Abnahme der C–C-Spaltung bei N<sub>2</sub>O-Zusatz. In Cyclohexan wurde Cyclohexanol als Produkt beobachtet [3] [5] [6], in Hexan liessen sich die entsprechen-

den Hexanole nicht nachweisen. Falls  $N_2O$  nur Elektronen unter Eigenzersetzung einfängt, so muss geschlossen werden, dass die Reaktion (2) abkürzend für eine ganze Anzahl von Reaktionen steht, die sich beim Neutralisierungsprozess abspielen können. Darunter figuriert als Hauptreaktion die bimolekulare Wasserstoffbildung, daneben noch mindestens ein Teil der C–C-Spaltung. Die erste der beiden Reaktionen wird nur umgeleitet, aber nicht unterdrückt.

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

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Menger & T. Gäumann, *Helv.* **52**, 2129 (1969).
- [2] G. Scholes & M. Simic, *Nature* **202**, 895 (1964).
- [3] R. Blackburn & A. Charlesby, *Nature* **210**, 1036 (1966); S. Sato, *Bull. chem. Soc. Japan* **41**, 304 (1968); G. R. Freeman & W. J. Holtslander, *Chem. Commun.* **1967**, 205.
- [4] J. M. Warman, *Nature* **213**, 381 (1967); *J. phys. Chemistry* **72**, 52 (1968).
- [5] S. Sato, R. Yugeta, K. Shinsaka & T. Terao, *Bull. chem. Soc. Japan* **39**, 156 (1966).
- [6] N. H. Sagert, R. W. Robinson & A. S. Blair, *Canad. J. Chemistry* **46**, 3511 (1968).
- [7] T. Gäumann, in «Aspects of Hydrocarbon Radiolysis»; T. Gäumann & J. Hoigné, Eds., Academic Press, London 1968.
- [8] P. Dyne, *Canad. J. Chemistry* **43**, 1080 (1965).
- [9] T. Gäumann & B. Reipso, in «Radiation Chemistry – II», *Advances in Chemistry Series* **82**, S. 441, American Chemical Society 1968.
- [10] L. A. Rajbenbach & A. Kaldor, *J. chem. Physics* **47**, 242 (1967).
- [11] A. Menger & T. Gäumann, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [12] J. M. Warman, K.-D. Asmus & R. H. Schuler, in «Radiation Chemistry – II», *Advances in Chemistry Series* **82**, S. 25, American Chemical Society 1968.
- [13] M. G. Robinson & G. R. Freeman, *J. chem. Physics* **48**, 983 (1968).
- [14] R. Barker, *Trans. Farad. Soc.* **63**, 2640 (1967).
- [15] C. P. Fenimore & G. W. Jones, *J. phys. Chemistry* **62**, 693 (1958); **63**, 1154, 1834 (1959).

### 249. Intramolekulare Beweglichkeit eines Dibenzo-[b,f]-1,4-thiazepin-5-oxids

13. Mitteilung über siebengliedrige Heterocyclus<sup>1)</sup>

von W. Michaelis und R. Gauch

Forschungsinstitut Dr. A. Wander AG, Bern

Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

(15. X. 69)

**Summary.** The kinetics of the equilibrium in aqueous solution between the diastereomers of 2-Chloro-11-(4-methyl-1-piperazinyl-4-oxide)-dibenzo-[b,f]-1,4-thiazepine-5-oxide (V) have been investigated. Both isomers differ in the position of the oxygen atom of the sulphoxide group. The isomer with a pseudo-equatorial oxygen atom is 0.75 kcal/mol more stable than the isomer with the pseudo-axial oxygen atom. The calculated free energies of activation  $\Delta G^\ddagger$  are 24.6 kcal/mol and 23.9 kcal/mol.

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