

KFK-317

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Februar 1965

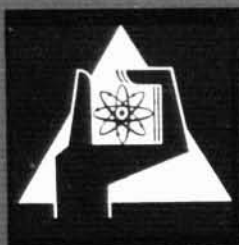
KFK 317

Institut für Radiochemie

10 Mai 1965

Durch Gamma-Strahlung induzierte Reaktionen des Tetrachlorkohlenstoffs,
Chloroforms und Methylenechlorids mit Cycloalkenen.
Strahlenchemische Synthese ^{14}C -markierter Trichlormethylcycloalkane.

Alexander Schwarz



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Februar 1965

K F K 317

Institut für Radiochemie

Durch Gamma-Strahlung induzierte Reaktionen des Tetrachlorkohlenstoffs,
Chloroforms und Methylenchlorids mit Cycloalkenen.

Strahlenchemische Synthese ^{14}C -markierter Trichlormethylcycloalkane.

von

Dipl.-Chem. Alexander Schwarz

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe.

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Theoretischer Teil

I.	Einleitung	1
II.	Ziel der Arbeit	10
III.	Reaktion des Cyclohexens und Cyclopentens mit Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Methylenchlorid unter dem Einfluß von γ -Strahlung	11
1)	Die Reaktion des Cyclohexens mit Tetrachlorkohlenstoff	11
2)	Die Reaktion des Cyclopentens mit Tetrachlorkohlenstoff	15
3)	Die Reaktion des Cyclohexens mit Chloroform	18
4)	Die Reaktion des Cyclohexens mit Methylenchlorid	19
5)	Die Reaktionen des Cyclopentens mit Chloroform und Methylenchlorid	20
IV.	Strahlenchemische Synthese ^{14}C -markierter Trichlormethylcycloalkane	21
V.	Zusammenfassende Diskussion und Versuch einer Deutung der Reaktionsmechanismen	24

B. Experimenteller Teil

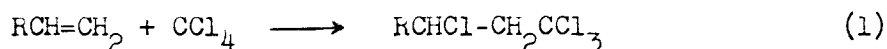
1.	γ -Radiolyse von Cyclohexen-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen	28
1.1	Auftrennung der bestrahlten Gemische und Identifizierung der Reaktionsprodukte	28
1.2	Bestimmung der Ausbeuten und G-Werte in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer	32
1.3	Abhängigkeit der G-Werte von der Zusammensetzung der Gemische	37
1.4	Untersuchung der Abhängigkeit der G-Werte von der Dosisleistung	37
2.	γ -Radiolyse von Cyclopenten-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen	41
2.1	Auftrennung der bestrahlten Gemische und Identifizierung der Reaktionsprodukte	41
2.2	G-Werte in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer	43
2.3	Abnahme von Cyclopenten und Tetrachlorkohlenstoff bei der Bestrahlung äquimolarer Lösungen	47
2.4	Abhängigkeit der G-Werte von der Zusammensetzung der Gemische	47
3.	γ -Radiolyse von Cyclohexen-Chloroform-Gemischen	51
3.1	Auftrennung und Identifizierung der Reaktionsprodukte	51
3.2	G-Werte in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer und vom Molverhältnis der beiden Komponenten	52

	<u>Seite</u>
4. γ -Radiolyse von Cyclohexen-Methylenchlorid-Gemischen	58
4.1 Auftrennung und Identifizierung der Reaktionsprodukte	58
4.2 G-Werte in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer und vom Molverhältnis der beiden Komponenten	59
5. γ -Radiolyse von Cyclopenten-Chloroform- und Cyclopenten-Methylenchlorid-Gemischen	65
6. γ -Radiolyse von $^{14}\text{CCl}_4\text{-C}_6\text{H}_{10}$ - und $^{14}\text{CCl}_4\text{-C}_5\text{H}_8$ -Gemischen	67
6.1 Synthese von Trichlormethyl- ^{14}C -cyclohexan	67
6.2 Synthese von Trichlormethyl- ^{14}C -cyclopentan und 1-Chlor-2-trichlormethyl- ^{14}C -cyclopentan	70
7. Einige chemische Umsetzungen der neu dargestellten Verbindungen	73
8. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse	75
<u>C. Literaturverzeichnis</u>	76

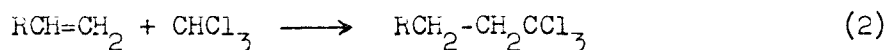
A. Theoretischer Teil

I. Einleitung

Die durch Peroxyde oder Licht induzierten Additionsreaktionen von Polyhalogenmethanen an Olefine wurden von Kharasch und Mitarbeitern in einer Reihe von Veröffentlichungen beschrieben. So geben Tetrachlorkohlenstoff und Tetrabromkohlenstoff mit Olefinen¹⁾ in sehr guter Ausbeute hauptsächlich die 1:1-Additionsprodukte^{x)} nach folgendem Reaktionsschema:



Bei der Addition von Chloroform bzw. Bromoform an Olefine entstehen die analogen 1:1-Additionsprodukte, jedoch in erheblich schlechterer Ausbeute:



Die bei der thermischen Zersetzung der Diacylperoxyde entstehenden freien Radikale induzieren in allen diesen Fällen eine Kettenreaktion. Dasselbe wird durch Bestrahlung mit Licht entsprechender Wellenlänge erreicht. So reagiert in dem oben erwähnten Beispiel Tetrabromkohlenstoff unter dem Einfluß von sichtbarem Licht, während für die Reaktion mit Tetrachlorkohlenstoff UV-Licht benötigt wird.

Bei der durch Dibenzoylperoxyd induzierten Reaktion von Äthylen mit Tetrachlorkohlenstoff in einem Druckgefäß erhielten andere Autoren²⁾ eine Reihe von Verbindungen des Typs $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{CCl}_3$, mit vorwiegend $n = 1-4$.

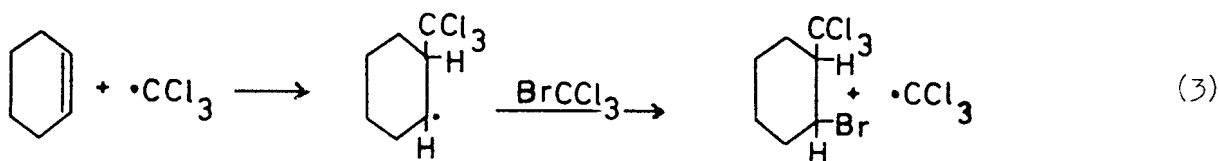
x) Verbindungen, die aus einem Mol Olefin und einem Mol einer anderen Substanz (z.B. CCl_4) entstanden sind, werden als 1:1-Additionsprodukte bezeichnet.

Während die Umsetzung von Chloroform mit Äthylen in Gegenwart von Dibenzoylperoxyd zu 1,1,1-Trichloralkanen, $H(CH_2-CH_2)_n CCl_3$, führte, entstanden mit Methylenchlorid Verbindungen des Typs $Cl(CH_2-CH_2)_n CH_2 Cl$ ³⁾.

Kooyman und Farenhorst ⁴⁾ untersuchten die durch Dibenzoylperoxyd induzierte Reaktion des Tetrachlorkohlenstoffs mit Cyclohexen. Neben den durch Zersetzung des Dibenzoylperoxyds entstandenen Substanzen, wie Benzol, Benzoesäure und Kohlendioxyd, konnten sie als Reaktionsprodukte Chloroform, 2,2'-Dicyclohexenyl, 1-Chlor-2-trichlormethylcyclohexan und geringe Mengen von 3-Chlorcyclohexen-1 identifizieren.

Bei der photochemisch oder durch Diacylperoxyde induzierten Reaktion eines Gemisches von Cyclohexen und Bromtrichlormethan im Molverhältnis 1:4 entsteht nach Kharasch ⁵⁾, ⁶⁾ in 30 %iger Ausbeute 1-Brom-2-trichlormethylcyclohexan neben einem Gemisch anderer, nicht identifizierter Reaktionsprodukte. In analoger Weise wurde das 1-Brom-2-trichlormethylcyclopentan dargestellt, wobei sich zeigte, daß das Cyclopenten im Vergleich zum Cyclohexen viel reaktionsfähiger ist.

Während Kharasch ⁵⁾ die Addition des Trichlormethyl-Radikals an Cyclohexen als Kettenreaktion formuliert,



zeigten Israelashvili und Shabatay ⁷⁾ bei der Untersuchung der Reaktion von Tetrachlorkohlenstoff mit Cyclohexen in Gegenwart von Benzoyl- bzw. Acetylperoxyd, daß als simultan ablaufender Reaktionsmechanismus die Abspaltung von Wasserstoff von der α -Methylengruppe und Substitution in Allylstellung anzunehmen ist. Bei Verwendung von Benzoylperoxyd fanden sie in 10 %iger Ausbeute das 1:1-Additionsprodukt, außerdem 3-Chlorcyclohexen-1 sowie als drittes Produkt eine Verbindung mit der Summenformel $C_{19}H_{24}O_2Cl_2$, deren Struktur jedoch nicht aufgeklärt werden konnte. In Gegenwart von Acetyl-

peroxyd entstand ein komplexeres Gemisch, von dem folgende Substanzen identifiziert wurden: 3-Chlorcyclohexen-1, 2-Chlor-1-methyl-3-trichlormethylcyclohexan, 1-Methyl-2-trichlormethylcyclohexan und 3-Chlor-1-methyl-2-trichlormethylcyclohexan.

Die unterschiedlichen Produkte der beiden Reaktionen lassen sich durch die verschiedenartige Reaktivität der Peroxyde und die Stabilität der aus ihnen entstehenden Radikale erklären. Die Zersetzung des Benzoylperoxyds verläuft langsam, die des Acetylperoxyds jedoch schnell, so daß durch die relativ hohe Konzentration an Methylradikalen die Bildung substituierter Methylcyclohexane erklärlich wird.

Das in beiden Reaktionen isolierte 3-Chlorcyclohexen-1 führte zu der Schlußfolgerung, daß außer der "Kharasch"-Addition der Radikale an die Doppelbindung noch der oben erwähnte zweite Reaktionsmechanismus abläuft. Das Cyclohexenyl-Radikal kann außerdem - im Fall der Reaktion mit Acetylperoxyd - mit einem Methylradikal unter Bildung von 3-Methylcyclohexen-1 (diese Verbindung konnte jedoch nicht isoliert werden) reagieren, an dessen Doppelbindung sich ein Trichlormethylradikal anlagert. Das dabei entstehende intermediäre Radikal reagiert dann entweder mit Tetrachlorkohlenstoff oder Cyclohexen unter Bildung der oben angeführten substituierten Methylcyclohexane.

Die in keinem Fall beobachtete Bildung von 3-Trichlormethylcyclohexen-1 erklären die Autoren damit, daß durch sterische Faktoren die Substitution des großen Trichlormethylradikals am α -Methylen-Kohlenstoffatom verhindert wird und deshalb nur eine Addition an der Doppelbindung stattfindet.

Die Mehrzahl der oben zitierten Reaktionen wurde bei 60-100°C in Gegenwart eines beträchtlichen Überschusses an Halogenkohlenwasserstoff und unter Verwendung einiger Prozent eines Peroxyds als Initiator der Kettenreaktion durchgeführt⁸⁾.

In neuerer Zeit wurde eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht, bei denen anstelle von Peroxyden ionisierende Strahlen (Röntgen-bzw. Gammastrahlen) zur Induzierung derartiger Additionsreaktionen verwandt wurden. Derartige Versuche führten bei Raumtemperatur zu analogen Reaktionsprodukten, ohne daß hierbei die durch Zersetzung der Peroxyde entstehenden Nebenprodukte auftraten.

Heiba und Anderson⁹⁾ beschrieben die Reaktion des Bromtrichlormethans mit einer Anzahl von Alkenen unter dem Einfluß von γ -Strahlung. Während mit offenkettigen Alkenen die 1:1-Additionsprodukte der allgemeinen Formel $RCHBr-CH_2CCl_3$ erhalten wurden, entstehen mit cyclischen Alkenen außer den 1:1-Additionsverbindungen auch die entsprechenden 1,2-Dibrom- und die 1,2-Di-(trichlormethyl)-Verbindungen. Bei der Umsetzung von Cyclohexen mit Bromtrichlormethan fanden die Autoren in der Hauptsache 2-Brom-1-trichlormethylcyclohexan und daneben in geringerer Menge 3-Bromcyclohexen-1, 1,2-Dibromcyclohexan und 1,2-Di-(trichlormethyl)-cyclohexan, eine kristalline Substanz mit dem Schmelzpunkt $102^\circ C$. Mit Cyclopenten entstand ebenfalls vorwiegend 2-Brom-1-trichlormethylcyclopentan und in geringerer Menge 1,2-Dibromcyclopentan sowie Hexachloräthan, jedoch nicht die entsprechende Di-(trichlormethyl)-Verbindung wie beim Cyclohexen.

Chen und Stamm¹⁰⁾ untersuchten die durch Röntgenstrahlen induzierte Addition von Bromtrichlormethan an 1,3-Butadien und erhielten dabei vorwiegend das 1,4-Additionsprodukt, 1-Brom-5,5,5-trichlorpenten-2, mit G-Werten^{x)} von rund 200. Bei der Addition von Bromtrichlormethan an Isopren und 2,3-Dimethylbutadien entstanden ebenfalls die entsprechenden 1,4-Additionsprodukte in großer Ausbeute¹¹⁾.

Unter dem Einfluß von γ -Strahlung entstanden aus Chloroform-Äthylen-Gemischen bei $28^\circ C$ in einem Autoklaven die Additionsverbindungen $C_2H_5CCl_3$, $C_4H_9CCl_3$ und $C_6H_{13}CCl_3$ mit G-Werten von 300¹²⁾.

Zusammenfassend läßt sich nach diesem kurzen Überblick über einige der bisher in großer Zahl publizierten Arbeiten über die Addition von Halogenkohlenwasserstoffen an ungesättigte Verbindungen unter dem Einfluß von Peroxyden, Licht oder ionisierenden Strahlen folgendes sagen: Derartige Methoden sind recht gut geeignet, um Trichlormethyl-Verbindungen, die auf anderem Wege bisher nicht zugänglich sind, in präparativem Maßstab darzustellen. Andererseits zeigen die von verschiedenen Autoren veröffentlichten Ergebnisse bei analogen Reaktionen nicht nur in der Deutung des Reaktionsablaufs, sondern auch in der Identifizierung der Reaktionsprodukte teilweise recht erhebliche Unterschiede.

x) Unter G-Wert oder 100 eV-Ausbeute versteht man die Zahl der pro 100 eV absorbiertener Strahlenenergie umgesetzten bzw. gebildeten Moleküle.

Zu erwähnen sei noch, daß die Addition anderer Substanzen an ungesättigte Verbindungen auf demselben Wege erreicht wird. Als Beispiel soll die von Hatada¹³⁾ beschriebene Addition von Acetaldehyd an Cyclohexen unter dem Einfluß von γ -Strahlung zitiert werden. Bei einem Gehalt von 5 Mol% Cyclohexen entsteht bei der Radiolyse eines Acetaldehyd-Cyclohexen-Gemisches bei Zimmertemperatur Methylcyclohexylketon mit einem G-Wert von rund 60.

Über die Photo- bzw. Strahlenchemie von Mischungen des Tetrachlorkohlenstoffs mit flüssigen organischen Substanzen, die keine Doppelbindung enthalten, liegen ebenfalls einige Veröffentlichungen vor. Kazuvaev¹⁴⁾ bestrahlte Tetrachlorkohlenstoff-Dioxan-Gemische mit UV-Licht und konnte die Bildung von Chlorwasserstoff, Chloroform, Hexachloräthan und einer festen Substanz mit der Summenformel $C_5H_7O_2Cl_3$, die er als Trichlormethyldioxan beschreibt, nachweisen. Dimerisationsprodukte von Dioxan-Radikalen und Chlordioxane wurden dagegen nicht gefunden. Auch bei der UV-Bestrahlung von Gemischen aus Tetrachlorkohlenstoff und verschiedenen Aminen entstehen Chloroform und Hexachloräthan¹⁵⁾.

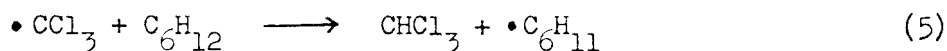
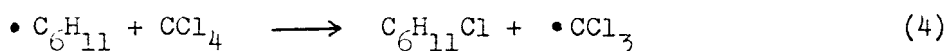
Bereits im Jahre 1928 untersuchte Günther¹⁶⁾ die Einwirkung energiereicher Strahlung auf ein Tetrachlorkohlenstoff-Cyclohexan-Gemisch. Als einziges Reaktionsprodukt konnte er Chlorwasserstoff identifizieren. Die als Hauptreaktion vermutete Bildung von Chlorcyclohexan ließ sich mit den damaligen Analysemethoden jedoch nicht nachweisen.

Während der Durchführung der vorliegenden Arbeit erschienen zwei Veröffentlichungen über die γ -Strahlenchemie flüssiger Mischungen von Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan, auf deren Ergebnisse hier etwas näher eingegangen werden soll.

Henglein und Mitarbeiter¹⁷⁾ fanden, daß in Mischungen von Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan durch γ -Strahlung eine Kettenreaktion ausgelöst wird, in deren Verlauf Chloroform und Chlorcyclohexan gebildet werden. Die Kettenreaktion wird durch freie CCl_3 - und C_6H_{11} -Radikale aus der Radiolyse der Ausgangsprodukte gestartet, während der Kettenabbruch durch Reaktionen zwischen diesen Radikalen erfolgt. Beim Start der Kettenreaktion entsteht Chlorwasserstoff, während als Produkte aus dem Abbruch der Kette Dicyclohexyl, Trichlormethylcyclohexan und Hexachloräthan gefunden wurden. Das hier erstmals beschriebene Trichlormethylcyclohexan synthetisierten die Autoren strahlenchemisch in größerer Menge, in

dem sie zwei Liter einer aus gleichen Volumenanteilen bestehenden Tetrachlorkohlenstoff-Cyclohexan-Lösung mit energiereichen Elektronen eines Van de Graff-Generators unter Ausschluß von Luft bestrahlten und die Lösung anschließend fraktioniert destillierten. Die bei 85 - 100°C/18 Torr übergehende Fraktion enthielt die Substanz in größerer Anreicherung; in reiner Form wurde sie durch präparative Gaschromatographie gewonnen. Die Elementaranalyse und der Siedepunkt (220°C/763 mm Hg) sind die einzigen Angaben, die für das Trichlormethylcyclohexan gemacht wurden.

Bei der Bestrahlung äquimolarer Cyclohexan-Tetrachlorkohlenstoff-Gemische bei Raumtemperatur und einer Dosisleistung von $1,07 \times 10^5$ r/h wurden für die nachgewiesenen radiolyseprodukte folgende ungefähre G-Werte (in Klammern) gefunden: Chlorcyclohexan (50), Chloroform (40), Chlorwasserstoff (8), Hexachloräthan (5), Trichlormethylcyclohexan (2) und Cyclohexan sowie Dicyclohexyl (< 1). Während die hohen Ausbeuten an Chlorcyclohexan und Chloroform durch die als Wachstumsschritte der Kette formulierten Reaktionen



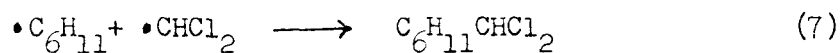
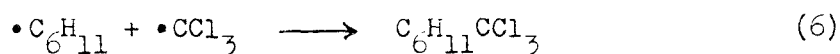
erklärlich sind, ist die im Vergleich zur gebildeten Menge Hexachloräthan niedrige Ausbeute an Trichlormethylcyclohexan und besonders die noch niedrigere Ausbeute der aus den Reaktionen zweier Cyclohexylradikale stammenden Produkte (Cyclonexen und Dicyclohexyl) erstaunlich, da man statistisch bei gleichen Radikalkonzentrationen auch gleiche Ausbeuten erwarten sollte.

Ein Vergleich der G-Werte dieser radiolyseprodukte zeigt, daß bei der Bestrahlung die Cyclohexylradikale offenbar in einer viel geringeren Konzentration vorliegen als die CCl_3 -Radikale. Für die Konzentrationen von Cyclohexyl- und Trichlormethylradikalen fanden die Autoren ein Verhältnis von 0,2:1, so daß der Kettenabbruch hauptsächlich durch die Kombination von CCl_3 -Radikalen zustandekommt, wodurch die höhere Ausbeute an Hexachloräthan verständlich wird.

Stone und Dyne¹⁸⁾ untersuchten die Radiolyse des Cyclohexans in Gegenwart kleiner Mengen (< 3,5 %) Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform sowie deuteriertem Chloroform. Im System Cyclohexan/Tetrachlorkohlenstoff fanden sie außer Cyclohexylchlorid, Hexachloräthan und Dicyclohexyl ebenfalls Trichlormethylcyclohexan und zwar mit einem konstanten G-Wert von 0,65 innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs. Im System Cyclohexan/Chloroform konnte die Bildung von Dichlormethylcyclohexan (G=0,6) und Trichlormethylcyclohexan (G=0,4) nachgewiesen werden. Die Identifizierung dieser Substanzen erfolgte ausschließlich massenspektrometrisch, während zur Messung der Ausbeuten, die gaschromatographisch erfolgte, die entsprechenden chlorierten Toluole als Standards benutzt wurden.

Die Ausbeuten aller Radiolyseprodukte, mit Ausnahme von Chloroform und Chlorcyclohexan, waren bei verschiedenen Dosisleistungen gleich. In 0,01 molarer CCl₄-Lösung fanden die Autoren bei einer Dosisleistung von 3,94x10²⁰ eV/1.min für CHCl₃ und C₆H₁₁Cl G-Werte von ungefähr 23, während bei 1,40x10¹⁹ eV/1.min für beide Radiolyseprodukte G-Werte von ca. 105 gemessen wurden.

Aufgrund der ebenfalls hohen G-Werte für Chloroform und Chlorcyclohexan bei der Bestrahlung von Cyclohexan-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen wurde auch in dieser Arbeit der Ablauf einer Kettenreaktion angenommen, während im System Cyclohexan/Chloroform offensichtlich keine Kettenreaktion stattfindet. Die bei der letzteren Reaktion beobachtete Bildung von Dichlormethyl- und Trichlormethylcyclohexan wurde durch radikal-Radikal-Additionen interpretiert:



Über die strahlenchemische Markierung organischer Substanzen liegen bisher nur einige Veröffentlichungen vor. Turton¹⁹⁾ hat bereits 1958 eine Methode zur Darstellung Carboxyl-¹⁴C-markierter Säuren angegeben, bei der durch die β-Strahlung von Krypton-85 in einem Gemisch von ¹⁴CO₂ und einem Kohlenwasserstoff die entsprechende markierte Säure gebildet wurde. So wurde Benzoesäure in folgender Weise dargestellt: 0,5 ml Benzol und 2,4 mg (1,3 mCi) ¹⁴CO₂ wurden in ein evakuiertes Gefäß gegeben und nach Zugabe von 2 Curie Krypton-85 (44 ml bei Normal-

bedingungen) das System bei Zimmertemperatur eine Woche lang stehen gelassen, wobei die β -Strahlung des Kryptons eine Dosis von 5×10^7 rad ergab. Nach Zugabe von inaktiver Benzoesäure und Reinigung bis zur konstanten Aktivität betrug die gesamte, in der Benzoesäure gefundene Aktivität $0,67 \mu\text{Ci}$ ($=0,05\%$ der eingesetzten Aktivität). Durch Decarboxylierung der Benzoesäure ließ sich zeigen, daß praktisch die gesamte ^{14}C -Aktivität in der Carboxylgruppe war. Neben der Benzoesäure entstand außerdem Benzaldehyd, in dem $0,025\%$ der eingesetzten Aktivität gefunden wurde.

Cacace und Mitarbeiter²⁰⁾ haben in zwei Veröffentlichungen ebenfalls über die Darstellung markierter Säuren durch Bestrahlung von Kohlenwasserstoff- $^{14}\text{CO}_2$ -Gemischen mit Röntgen- bzw. γ -Strahlen berichtet. Im ersten Fall wurde n-Pentan zusammen mit $^{14}\text{CO}_2$ in geschlossenen Ampullen 160 Stunden lang mit X-Strahlen bestrahlt. Nach Abpumpen des Kohlendioxyds wurde der Rückstand mit einem Gemisch fast aller Carbonsäuren mit einem bis sechs C-Atomen (Ameisensäure bis Capronsäure) versetzt und gaschromatographisch aufgetrennt. Die so isolierten Säuren wurden nach der Folch-Van Slyke'schen Methode in Kohlendioxyd übergeführt und nach Fällung als Bariumcarbonat mit einem Endfensterzählrohr gemessen. Dabei wurden in den einzelnen Säuren recht unterschiedliche Aktivitäten, weitaus am meisten in der Ameisensäure und den verzweigten Säuren, wie beispielsweise der 2-Äthyl-buttersäure und 2-Äthylvaleriansäure, gefunden. Insgesamt war jedoch nur ein sehr geringer Bruchteil der eingesetzten Aktivität in den Säuren enthalten. Er betrug z.B. für die Ameisensäure nur rund $7 \times 10^{-4}\%$ der gesamten Aktivität ($8,8 \mu\text{Ci}$ von $1,39 \text{ mCi}$), während er in den anderen Säuren im Durchschnitt noch um den Faktor 10 geringer war. Eigene Untersuchungen, in n-Pentan- CO_2 -Gemischen durch γ -Strahlung gebildete Carbonsäuren direkt gaschromatographisch nachzuweisen, waren erfolglos, da neben der Vielzahl der allein aus dem Pentan entstandenen Radiolyseprodukte keine Carbonsäuren gefunden wurden.

In einer anderen Arbeit²¹⁾ bestrahlten dieselben Autoren Propan bzw. Cyclopentan zusammen mit $^{14}\text{CO}_2$ mit höheren Dosen (10^8 rad) an γ -Strahlung. Hierbei fanden sie außer in den Carbonsäuren, auch in den entsprechenden Estern und Ketonen, die alle als Träger nach der Bestrahlung zugesetzt und dann teils chemisch, teils gaschromatographisch voneinander getrennt wurden, ^{14}C -Aktivität.

Durch Zugabe eines Edelgases (Xenon) konnten sie die Ausbeuten an markierten Verbindungen erhöhen. Die Vielzahl der bei der Radiolyse entstehenden Produkte, die Schwierigkeit ihrer Abtrennung voneinander und die in keinem Fall bewiesene spezifische Markierung der Säuren, Ester und Ketone in der Carboxyl- bzw. Carbonylgruppe sowie die geringe Aktivitätsausbeute lassen derartige Markierungsmethoden für präparative Zwecke praktisch kaum anwendbar erscheinen.

Bessere Resultate in Hinblick auf die inkorporierte Radioaktivität in den Reaktionsprodukten wurden bei der Markierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von γ -Strahlen auf gasförmige Systeme, bestehend aus ^{14}C -markiertem Methan und einem gesättigtem Kohlenwasserstoff von geringem Molekulargewicht, erhalten²²⁾. Bei der Bestrahlung von $^{14}\text{CH}_4$ -Propan-Gemischen wurden in den gaschromatographisch aufgetrennten Kohlenwasserstoffen (Äthan bis Hexan), die nach der Bestrahlung als Träger zugesetzt worden waren, zusammen 4 % der eingesetzten ^{14}C -Aktivität gefunden.

II. Ziel der Arbeit

Über die γ -Strahlenchemie flüssiger Mischungen von Halogenkohlenwasserstoffen mit Cycloalkenen existiert nur eine Veröffentlichung⁹⁾, in der die Umsetzung von Bromtrichlormethan mit Cyclohexen und Cyclopenten untersucht wurde. In der vorliegenden Arbeit werden die Reaktionen zwischen Cyclohexen bzw. Cyclopenten und Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform sowie Methylenchlorid unter dem Einfluß von γ -Strahlen untersucht, wobei vor allen Dingen die Frage interessiert, inwieweit sich derartige Reaktionen zur einfachen Synthese bisher zum Teil unbekannter Trichlormethyl- bzw. Dichlormethylcycloalkane eignen.

Die entstandenen Cycloalkan-Derivate sollen identifiziert, ihre Ausbeute in Abhängigkeit von der Dosis und der Zusammensetzung der Gemische untersucht und die erhaltenen Ergebnisse mit den von anderen Autoren bei der Umsetzung von Cycloalkenen mit Halogenkohlenwasserstoffen in Gegenwart von Peroxyden gefundenen verglichen werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll die Möglichkeit der strahlenchemischen Markierung der neu gewonnenen Trichlormethylcycloalkane durch Umsetzung von ¹⁴C-markiertem Tetrachlorkohlenstoff mit Cyclohexen bzw. Cyclopenten untersucht werden.

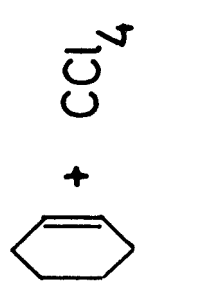
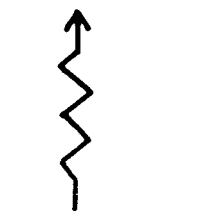
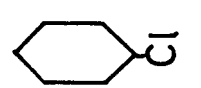
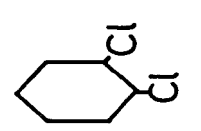
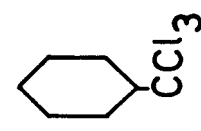
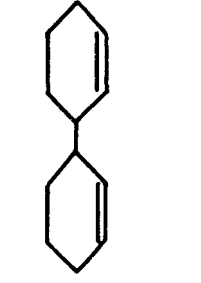
III. Reaktionen des Cyclohexens und Cyclopentens mit Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Methylenchlorid unter dem Einfluß von Gamma-Strahlung

Die Abbildung auf Seite 12 zeigt die in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen und die dabei in größerer Menge entstandenen Reaktionsprodukte. Die nicht angeführten Reaktionen des Cyclopentens mit Chloroform und Methylenchlorid wurden nur qualitativ untersucht, da hierbei ein komplexeres Gemisch von Reaktionsprodukten entsteht, die nur zum Teil identifiziert werden konnten.

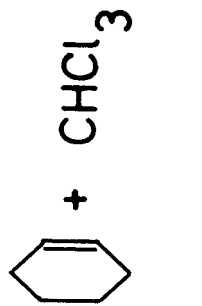
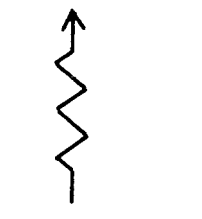
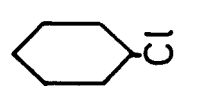
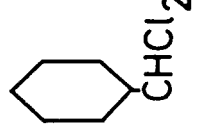
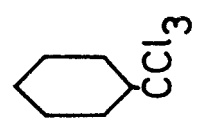
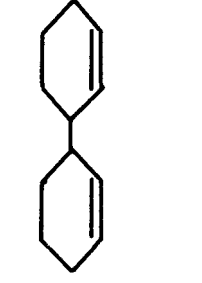
Sämtliche Untersuchungen wurden in einer 10000 Curie Cobalt-60- γ -Quelle durchgeführt. Die Gemische wurden in Ampullen gefüllt, durch Auspumpen weitestgehend von Luftsauerstoff befreit, unter Vakuum zugeschmolzen und bei Zimmertemperatur bestrahlt. Durch Verwendung größerer Ampullen, in denen jeweils rund 80 ml bestrahlt werden konnten, wurden zuerst größere Mengen der Reaktionsprodukte dargestellt, die durch präparative gaschromatographische Auftrennung in reiner Form isoliert und zur Konstitutionsermittlung sowie für einige chemische Umsetzungen und als Vergleichssubstanzen für die weiteren gaschromatographischen Messungen benutzt wurden. Die Versuchsreihen zur Ermittlung der G-Werte wurden in kleineren Ampullen mit je 10 ml der Gemische durchgeführt. Nach der Bestrahlung wurde eine Probe des Gemisches direkt auf eine analytische Säule aufgegeben und die Zusammensetzung durch Auswertung der Gaschromatogramme ermittelt. Jede Versuchsreihe wurde dreimal ausgeführt, wobei die Abweichungen der gefundenen G-Werte in den Parallelversuchen in keinem Fall größer als $\pm 5\%$ waren.

1) Die Reaktion des Cyclohexens mit Tetrachlorkohlenstoff

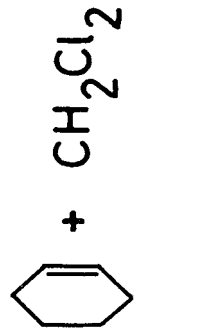
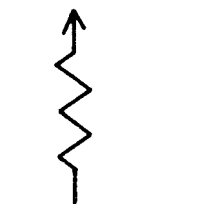
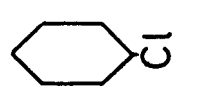
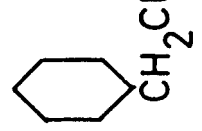
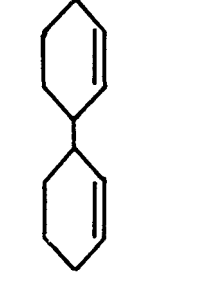
Bei der γ -Radiolyse von Cyclohexen-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen im Molverhältnis 1:1 wurden folgende vier Substanzen gefunden: Chlorcyclohexan, 1,2-Dichlorcyclohexan, Trichlormethylcyclohexan und 2,2'-Dicyclohexenyl. Bei der Untersuchung dieser Reaktion in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer wurde für alle vier Substanzen ein linearer Anstieg der Ausbeute mit der Bestrahlungsdauer festgestellt. Aus den in Fig. 1 und Tabelle 1 angeführten Werten ersieht man, daß bei einer Dosisleistung von $6,3 \times 10^5$ r/h die Ausbeute an Trichlormethylcyclohexan von 0,81 % bei zehnstündiger Bestrahlung auf 9,22 % bei einer Bestrahlungszeit von hundert Stunden ansteigt.



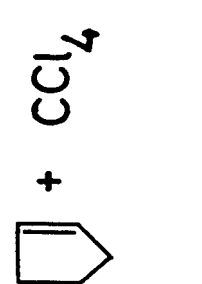
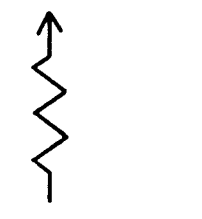
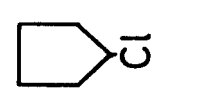
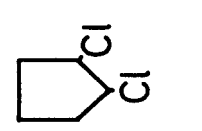
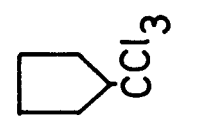
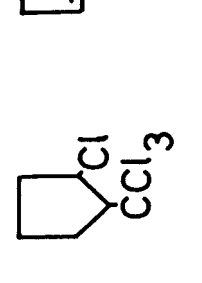
1)



2)



3)



4)

In Tabelle 2 sind die bei Bestrahlung von 10 ml $C_6H_{10} + CCl_4$ (Molverhältnis 1:1) gefundenen Ausbeuten der vier Substanzen (in mg) angegeben sowie die daraus errechneten G-Werte. Die Abhängigkeit der G-Werte von der gesamten Dosis (bzw. Bestrahlungsdauer) gibt Fig. 2 wieder. Innerhalb eines weiten Bereichs (von ungefähr 1×10^7 bis $5 \times 10^7 r$) sind die G-Werte für alle vier Substanzen praktisch konstant, d.h. unabhängig von der gesamten Dosis. Bei kurzer Bestrahlungsdauer sind sie etwas niedriger und auch bei längerer Bestrahlung (mehr als 80 Stunden) nehmen sie bei fast allen Substanzen, am stärksten beim 2,2'-Dicyclohexenyl wieder ab. Die geringere Zunahme der Ausbeuten bei sehr langer Bestrahlungsdauer ist offensichtlich auf teilweise Zersetzung der gebildeten Substanzen zurückzuführen. Für die einzelnen Substanzen wurden folgende G-Werte gefunden: Chlorcyclohexan: 3,47, 1,2-Dichlorcyclohexan: 4,42, Trichlormethylcyclohexan: 7,44 und 2,2'-Dicyclohexenyl: 4,00.

In den Abbildungen 3a und 3b (siehe auch Tabelle 3a) sind die G-Werte der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der $C_6H_{10}-CCl_4$ -Gemische aufgeführt. Bei dieser Untersuchung wurde auch das bei der Bestrahlung entstehende Chloroform gemessen. Während die G-Werte sowohl für Trichlormethylcyclohexan als auch für 1,2-Dichlorcyclohexan schon bei einem Anteil von 30 Mol% CCl_4 der bestrahlten Gemische einen hohen Wert erreichen und nur geringfügig bis zu ihrem Maximalwert (bei ca. 70 Mol% CCl_4) ansteigen, entsteht umgekehrt das meiste Chlorcyclohexan bei ungefähr 10 Mol% Tetrachlorkohlenstoff. 2,2'-Dicyclohexenyl entsteht in reinem Cyclohexan mit einem G-Wert von rund 2,6; bei geringer CCl_4 -Zugabe (ca. 10 Mol%) wird er doppelt so groß (5,28) und fällt dann bei weiterem CCl_4 -Zusatz fast linear ab. Umgekehrt steigt der G-Wert für Chloroform praktisch linear von 3,29 bei 10 Mol% CCl_4 auf 4,82 bei 80 Mol% CCl_4 .

Eine Änderung der G-Werte in Abhängigkeit von der Dosisleistung konnte nicht festgestellt werden. Bei der Bestrahlung von drei Proben $C_6H_{10} + CCl_4$ (Molverhältnis 1:1) in drei verschiedenen Cobalt-60- γ -Quellen mit unterschiedlicher Dosisleistung wurden bei konstanter Dosis ($1 \times 10^7 r$) für Chlorcyclohexan, 1,2-Dichlorcyclohexan und Trichlormethylcyclohexan übereinstimmende G-Werte gefunden (vgl. Tabelle 3b). Der G-Wert für 2,2'-Dicyclohexenyl war bei höherer Dosisleistung ($6,3 \times 10^5 r/h$) um ca. 15 % kleiner als bei niedrigerer Dosisleistung ($3,3 \times 10^5 r/h$).

Die Identifizierung der isolierten Substanzen, die alle durch gaschromatographische Abtrennung in reiner Form erhalten wurden, erfolgte außer durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung auf folgendem Wege:

Chlorcyclohexan und 1,2-Dichlorcyclohexan wurden durch Vergleich der IR-Spektren mit authentischen Substanzen nachgewiesen. Zum Nachweis des Trichlormethylcyclohexans wurde ein Gemisch von Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff in der γ -Quelle bestrahlt und nach fraktionierter Destillation im Vakuum und anschließender Abtrennung im präparativen Gaschromatographen die von Henglein¹⁷⁾ als Trichlormethylcyclohexan beschriebene Verbindung in sehr geringer Menge erhalten. Das IR-Spektrum dieser Substanz war mit dem der oben als Trichlormethylcyclohexan formulierten Verbindungen identisch. Die Messung des Kernresonanzspektrums^{x)} dieser Verbindung zeigte außerdem, daß alle Wasserstoffatome gleichartig gebunden sind, wodurch die Struktur dieser Substanz als Trichlormethylcyclohexan gesichert erscheint. Durch eine einfache Umsetzung ließ sich die Konstitution dieser Verbindung eindeutig beweisen. Während die Hydrolyse des Trichlormethylcyclohexans mit Wasser im Bombenrohr bei 150°C, auch bei Zusatz von Silberoxyd, nicht gelang, konnte durch saure Hydrolyse mit 70 %iger Schwefelsäure bei 100°C Trichlormethylcyclohexan in die Cyclohexancarbonsäure übergeführt werden, die in Form ihres Säureamids identifiziert wurde. Infolge teilweiser Zersetzung des Trichlormethylcyclohexans war die Ausbeute an Cyclohexancarbonsäure jedoch stets gering (im Durchschnitt 20 % d.Th.) und ließ sich durch Änderung der Versuchsbedingungen nicht erhöhen. Ähnlich schlechte Ausbeuten fanden andere Autoren⁴⁾ auch bei der sauren Hydrolyse analoger Verbindungen.

Bei der Umsetzung von Trichlormethylcyclohexan mit LiAlH_4 wurde, sowohl bei Verwendung von Äther als auch von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, nur eine stufenweise Reduktion festgestellt. Als Reaktionsprodukte wurden Chlormethylcyclohexan (15 %) und Dichlormethylcyclohexan (35 %) isoliert, während der Rest nicht umgesetzte Ausgangssubstanz war. Methylcyclohexan wurde nicht gefunden.

Das 2,2'-Dicyclohexenyl wurde bereits in der Literatur beschrieben²³⁾. Durch Bromierung der beiden Doppelbindungen in Eisessig konnte das ebenfalls bekannte 2,3,2',3'-Tetrabrom-dicyclohexyl dargestellt werden, dessen Schmelzpunkt mit dem in der Literatur angegebenen übereinstimmt.

x) Herrn Dr. Brune vom Institut für organische Chemie der TH Karlsruhe danke ich für die Messung der Kernresonanzspektren einiger Verbindungen.

Vergleicht man die hier erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen der Arbeiten^{4), 7)}, die die Umsetzung von Cyclohexen mit Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Peroxyden beschreiben, so erscheint die Bildung von Trichlormethylcyclohexan als Hauptprodukt der γ -Radiolyse von $C_6H_{10}-CCl_4$ -Gemischen als bemerkenswerter Unterschied. Das in den obigen Arbeiten^{4), 7)} beschriebene 1:1-Additionsprodukt, 1-Chlor-2-trichlormethylcyclohexan, konnte in dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden. Der nach Abtrennung der oben angeführten Reaktionsprodukte zurückbleibende geringe Rückstand besteht aus mindestens fünf weiteren Substanzen, von denen sich drei bei höherer Temperatur im Vakuum abdestillieren ließen. Da die Analyse dieses Gemisches einen Gehalt von rund 25 % Chlor anzeigte und auch bei den unten beschriebenen Markierungsversuchen mit $^{14}CCl_4$ ca. 1,6 % der eingesetzten Aktivität im Rückstand gefunden wurde, ist die Bildung dieser Substanz wahrscheinlich. Eine präparative Methode zur Darstellung dieser Verbindung bietet dieses Verfahren jedoch nicht.

Auch das von Kooyman⁴⁾ in geringer Menge gefundene β -Chlorcyclohexen-1 konnte in dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu wurde Chlorcyclohexan gefunden, dessen IR-Spektrum mit dem von reinem Chlorcyclohexan identisch war. Das 1,2-Dichlorcyclohexan wurde dagegen in zitierten Arbeiten nicht gefunden, während von anderen Autoren⁹⁾ bei der γ -Radiolyse von Bromtrichlormethan-Cyclohexen-Gemischen die Bildung von 1,2-Dibromcyclohexan nachgewiesen werden konnte. Eine Übereinstimmung besteht nur beim Chloroform und 2,2'-Dicyclohexenyl, die in allen Arbeiten gefunden wurden.

2) Die Reaktion des Cyclopentens mit Tetrachlorkohlenstoff

Bei der Bestrahlung von $C_5H_8-CCl_4$ -Gemischen mit γ -Strahlen entsteht im Gegensatz zur γ -Radiolyse von $C_6H_{10}-CCl_4$ -Gemischen das 1:1-Additionsprodukt, 1-Chlor-2-trichlormethylcyclopentan. Die anderen Radiolyseprodukte sind analog denjenigen, die auch bei der Reaktion des Cyclohexens mit Tetrachlorkohlenstoff gefunden wurden. Vergleicht man die bei beiden Reaktionen gebildeten gesamten Mengen an Reaktionsprodukten, so läßt sich in Übereinstimmung mit Kharasch⁵⁾ sagen, daß Cyclopenten im Vergleich zum Cyclohexen reaktionsfähiger ist.

Bei einer Dosisleistung von $6,3 \times 10^5$ r/h und einer Bestrahlungsdauer von hundert Stunden entstehen in Mischungen, die Cyclopenten und Tetrachlorkohlenstoff im gleichen Molverhältnis enthalten, die beiden in größerer Menge gebildeten Reaktionsprodukte, 1-Chlor-2-trichlormethylcyclopentan und Trichlormethylcyclopentan, mit Ausbeuten von 11,5 bzw. 7,9 %. (Siehe Fig. 4 und Tabelle 4). Auch hier nehmen die Ausbeuten aller Substanzen in dem untersuchten Bereich (10 bis 100 Stunden) linear mit der Bestrahlungsdauer zu. Die gefundenen G-Werte, die über den untersuchten Dosisbereich ($1-6 \times 10^7$ r) praktisch konstant sind, sind in Tabelle 5 und Abb. 5 aufgeführt. Abb. 6 gibt die für Cyclopenten und Tetrachlorkohlenstoff gemessene Abnahme in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit wieder. Dabei zeigt sich, daß pro 100 eV absorbiertes Strahlenenergie im Mittel 32 Moleküle Cyclopenten gegenüber 23 Moleküle Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt werden.

Bei einer Bestrahlungszeit von hundert Stunden (vgl. Tabelle 6) waren 41 % des eingesetzten Cyclopentens und 28 % des Tetrachlorkohlenstoffs verbraucht. Vergleicht man diese Angaben mit den für die fünf identifizierten Reaktionsprodukte gefundenen Werte (Tabelle 4 und 5), so ergibt sich im Fall des Cyclopentens, daß rund 31 % in den isolierten Verbindungen vorliegt; die restlichen 10 % dagegen in Form nicht identifizierter Substanzen, vor allem in einem teerigen Rückstand, dessen Zusammensetzung nicht aufgeklärt werden konnte.

Die Messung der G-Werte in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung der $C_5H_8-CCl_4$ -Gemische gibt für alle Substanzen, mit Ausnahme des 1-Chlor-2-trichlormethylcyclopentans, ähnliche Kurven wie für die Reaktionsprodukte der $C_6H_{10}-CCl_4$ -Gemische. Abb. 7 zeigt, daß das Maximum der Ausbeute-Kurve für 1-Chlor-2-trichlormethylcyclopentan bei einem CCl_4 -Anteil von ca. 80 Mol% der bestrahlten Gemische liegt. $G(ClC_5H_8CCl_3)$ erreicht dabei einen Wert von 15,5.

Soll das 1:1-Additionsprodukt in größerer Menge synthetisiert werden, so muß, analog der photochemischen Synthese von 1-Brom-2-trichlormethylcyclopentan⁵⁾, bei der $BrCCl_3$ und C_5H_8 im Molverhältnis 4:1 eingesetzt wurden, ein vierfacher Überschuß an CCl_4 verwandt werden. Für Trichlormethylcyclopentan und 1,2-Dichlorcyclopentan steigen die Ausbeute-Kurven analog den entsprechenden Cyclohexanverbindungen mit zunehmendem CCl_4 -Gehalt der Lösungen an und erreichen ebenfalls bei ca. 80 Mol% CCl_4 ein Maximum (vgl. Tabelle 7).

2,2'-Dicyclopentenyl und Chlorcyclopentan entstehen dagegen vorwiegend bei geringerer CCl_4 -Konzentration; ihr Anteil in den bestrahlten Lösungen nimmt mit steigendem CCl_4 -Gehalt fast linear ab.

Ein Vergleich der Ergebnisse ist nur mit denen der bereits früher durchgeführten γ -Radiolyse von BrCCl_3 - C_5H_8 -Gemischen⁹⁾ möglich, da eine Untersuchung der Reaktion des CCl_4 mit C_5H_8 nirgends beschrieben ist. Die gefundenen Substanzen, vorwiegend 1-Brom-2-trichlormethylcyclopentan und in geringerer Menge 1,2-Dibromcyclopentan sowie Hexachloräthan, stimmen mit den in dieser Arbeit gefundenen analogen Chlor-Verbindungen überein. Hexachloräthan entsteht bei der Bestrahlung von 1:1-molaren CCl_4 - C_5H_8 -Lösungen (ebenso wie bei C_6H_{10} - CCl_4 -Gemischen) nur in Spuren, so daß eine exakte Ausbeute-Bestimmung nicht möglich war; bei Erhöhung der CCl_4 -Konzentration nimmt die gebildete Hexachloräthan-Menge jedoch zu. Das hier erstmals beschriebene Trichlormethylcyclopentan sowie auch das 2,2'-Dicyclopentenyl wurden dagegen in der oben zitierten Arbeit nicht gefunden. Chlorcyclopentan und 1,2-Dichlorcyclopentan ließen sich durch Vergleich der IR-Spektren mit reinen Substanzen identifizieren. Das 2,2'-Dicyclopentenyl wurde aufgrund seines Bromverbrauchs und der Analyse des dabei entstandenen 2,3,2',3'-Tetrabromdicyclopentyls identifiziert. Sowohl 2,2'-Dicyclopentenyl als auch 2,2'-Dicyclohexenyl sind sehr luftempfindliche Substanzen, die bei längerem Stehen in zähflüssige, gelbgefärbte Öle übergehen. Aufgrund der bei wiederholter Analyse gefundenen Abnahmen der $\%$ -Gehalte für Kohlenstoff und Wasserstoff, muß die Aufnahme von Sauerstoff unter Bildung von Peroxyden angenommen werden.

Zur Identifizierung der bisher unbekanntenen Verbindungen 1-Chlor-2-trichlormethylcyclopentan und Trichlormethylcyclopentan dienten außer der Elementaranalyse und Molgewichtsbestimmung die Kernresonanzspektren beider Substanzen. Im Fall des Trichlormethylcyclopentans zeigten die integrierten Flächen der Signale des Kernresonanzspektrums das Verhältnis 8:1, während beim 1-Chlor-2-trichlormethylcyclopentan das Verhältnis 6:1:1 gefunden wurde, woraus in beiden Fällen auf die angegebene Konstitution der Verbindungen geschlossen werden kann.

Durch Umsetzung mit 70 %iger Schwefelsäure bei 80-90°C wurde Trichlormethylcyclopentan in die Cyclopentancarbonsäure übergeführt, die in Form ihres Säureamids identifiziert wurde.

3) Die Reaktion des Cyclohexens mit Chloroform.

Übereinstimmend mit den Angaben anderer Autoren über die durch Peroxyde induzierte Addition von Chloroform an Olefine¹⁾ wurden auch bei der γ -Radiolyse von C_6H_{10} - $CHCl_3$ -Gemischen erheblich geringere Mengen an Reaktionsprodukten gefunden. Interessant ist diese Reaktion jedoch für die Darstellung von Dichlormethylcyclohexan, das bisher nur bei der γ -Radiolyse von C_6H_{12} - $CHCl_3$ -Gemischen massenspektrometrisch nachgewiesen¹⁸⁾, präparativ jedoch nicht dargestellt wurde.

Aus Abb. 8 und Tabelle 8 ist ersichtlich, daß bei einer Dosisleistung von $6,3 \times 10^5$ r/h und 90-stündiger Bestrahlungsdauer Dichlormethylcyclohexan nur in 3,1 %iger Ausbeute entsteht, während die Ausbeuten für Chlorcyclohexan und 2,2'-Dicyclohexenyl mit 6,6 bzw. 4,6 % wesentlich höher sind. Auch das bei dieser Reaktion entstehende Trichlormethylcyclohexan wird nur in sehr geringer Menge gebildet. Die für die einzelnen Verbindungen berechneten G-Werte, die über den untersuchten Bereich (10 bis 90 Stunden) praktisch konstant sind, ergaben für Chlorcyclohexan: 6,45; Dichlormethylcyclohexan: 3,50; Trichlormethylcyclohexan: 1,01 und 2,2'-Dicyclohexenyl: 4,52 (vgl. Fig. 9 sowie Tab. 9).

Die aus Abb. 10 zu ersehende Abhängigkeit der G-Werte vom Molverhältnis der C_6H_{10} - $CHCl_3$ -Gemische zeigt für Chlorcyclohexan ein Maximum der G-Werte im Bereich zwischen 40 und 80 Mol% $CHCl_3$. Die Ausbeute-Kurve für 2,2'-Dicyclohexenyl fällt im Vergleich zu der bei der Reaktion zwischen Cyclohexen und Tetrachlorkohlenstoff gemessenen bei Erhöhung der $CHCl_3$ -Konzentration viel langsamer ab. Trichlormethylcyclohexan nimmt praktisch linear mit steigender $CHCl_3$ -Konzentration zu und erreicht bei ca. 80 Mol% $CHCl_3$ ein Maximum, während die Ausbeute an Dichlormethylcyclohexan zwischen 20 und 80 Mol% $CHCl_3$ annähernd konstant ist. Bei höherer $CHCl_3$ -Konzentration wurde auch das durch Reaktion zweier $CHCl_2$ -Radikale entstehende 1,1,2,2,-Tetrachloräthan nachgewiesen, während 1,2-Dichlorcyclohexan überhaupt nicht gefunden wurde. Die Identifizierung der Substanzen erfolgte durch Vergleich der IR-Spektren des bei der Reaktion zwischen Cyclohexen und Tetrachlorkohlenstoff nachgewiesenen Chlorcyclohexans, Trichlormethylcyclohexans und 2,2'-Dicyclohexenyls.

Dichlormethylcyclohexan wurde aufgrund seines Kernresonanzspektrums identifiziert, dessen integrierte Flächen das Verhältnis 11:1 ergaben, was darauf hindeutet, daß ein Proton andersartig gebunden ist als die übrigen elf im Cyclohexanring.

Bemerkenswert ist, daß bei der γ -Bestrahlung der $C_6H_{10}-CHCl_3$ -Gemische teilweise dieselben Reaktionsprodukte wie bei der von $C_6H_{12}-CHCl_3$ -Systemen entstehen. Eine Ausnahme stellt das 2,2'-Dicyclohexenyl dar, an dessen Stelle das gesättigte Dimerisationsprodukt zweier Cyclohexyl-Radikale, Dicyclohexyl, gebildet wird. Unterschiedlich sind jedoch die G-Werte der einzelnen Reaktionsprodukte. Während im System $C_6H_{12}-CHCl_3$ vorwiegend Chlorcyclohexan gebildet wird, entstehen in $C_6H_{10}-CHCl_3$ -Gemischen Dichlor- und Trichlormethylcyclohexan mit größeren Ausbeuten.

4) Die Reaktion des Cyclohexens mit Methylenchlorid

Die im Vergleich zum Chloroform geringere Reaktionsfähigkeit des Methylenchlorids ist aus den in Tabelle 11 angeführten Ausbeuten der drei bei dieser Reaktion gefundenen Radiolyseprodukte Chlorcyclohexan, Chlormethylcyclohexan und 2,2'-Dicyclohexenyl zu ersehen. Aus den G-Werten der Tabelle 12, die ebenfalls über den untersuchten Zeitraum (10 bis 90 Stunden) konstant sind, ergibt sich, daß die Verbindungen mengenmäßig in folgender Reihenfolge gebildet werden: Chlorcyclohexan ($G = 4,91$), 2,2'-Dicyclohexenyl ($G = 3,84$) und Chlormethylcyclohexan ($G = 2,00$).

Die Ausbeute-Kurven für die drei Substanzen in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung der $C_6H_{10}-CH_2Cl_2$ -Gemische (vgl. Abb. 13) stimmen in ihrem Verlauf weitgehend mit denen der Radiolyseprodukte der Cyclohexen-Chloroform-Reaktion überein. So ist auch der G-Wert für Chlormethylcyclohexan über einen weiten Bereich (20 bis 80 Mol% CH_2Cl_2) nahezu konstant.

Präparativ interessant ist diese Reaktion kaum, da sich das Chlormethylcyclohexan in viel besserer Ausbeute durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Hydroxymethyl-cyclohexan in Gegenwart von Diäthylanilin darstellen läßt²⁴⁾.

Der Vergleich dieser Reaktion mit den vorhergehenden zeigt jedoch, daß analoge Reaktionsprodukte gebildet werden, und daß die Reaktionsfähigkeit der Chlormethane in der Reihenfolge Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid abnimmt.

5) Die Reaktionen des Cyclopentens mit Chloroform und Methylenchlorid

Eine quantitative Untersuchung dieser beiden Reaktionen erwies sich als schwierig, da in beiden Fällen ein Gemisch von Reaktionsprodukten erhalten wurde, das aus mehreren Substanzen mit teilweise kaum unterschiedlichen Siedepunkten bestand, so daß auch die gaschromatographische Auftrennung nur zum Teil gelang. Nach mehrmaligen Reinigungsoperationen ließen sich einige der Substanzen eindeutig identifizieren. So entsteht bei der γ -Radiolyse von $C_5H_8-CHCl_3$ -Gemischen ebenso Trichlormethylcyclopentan, wie bei der Umsetzung von Cyclohexen und Chloroform Trichlormethylcyclohexan gebildet wird. Sein IR-Spektrum war mit dem des oben beschriebenen Trichlormethylcyclopentans identisch. Durch Bromierung ließ sich Dicyclopentenyl (Kp. = 179°C), das dabei in das kristalline 2,3,2',3'-Tetrabromdicyclopentyl übergeführt wurde, von Dichlormethylcyclopentan (Kp. = 177°C), einer bisher noch nicht beschriebenen Verbindung, abtrennen. Ein Vergleich dieser drei identifizierten Substanzen mit den bei der γ -Radiolyse von $C_6H_{10}-CHCl_3$ -Gemischen gebildeten Verbindungen zeigt bereits, daß beide Reaktionen im wesentlichen zu analogen Reaktionsprodukten führen.

Auch die bei der Reaktion von Cyclopenten mit Methylenchlorid gefundenen Verbindungen (Chlorcyclopentan, Chlormethylcyclopentan und 2,2'-Dicyclopentenyl) stimmen mit den im System $C_6H_{10}-CH_2Cl_2$ gefundenen analogen Cyclohexanverbindungen überein, jedoch entstehen im ersteren Fall, wenn auch in geringen Mengen, einige weitere Substanzen.

Präparativ sind beide Reaktionen, vielleicht mit Ausnahme der erstmals beschriebenen Darstellungsmöglichkeit für Dichlormethylcyclopentan durch Umsetzung von Cyclopenten und Chloroform, von geringem Interesse, da im Vergleich zum Tetrachlorkohlenstoff auch hier, wie beim Cyclohexen, geringere Mengen an Reaktionsprodukten entstehen und sich, beispielsweise, Chlormethylcyclopentan leicht auf anderem Wege darstellen läßt²⁵⁾.

IV. Die strahlenchemische Synthese ^{14}C -markierter Trichlormethylcycloalkane

Nach der Untersuchung der auf den vorhergehenden Seiten beschriebenen Reaktionen zwischen Cycloalkenen und einfachen Halogenkohlenwasserstoffen unter dem Einfluß von γ -Strahlen und der Aufklärung der dabei entstandenen Reaktionsprodukte, ergab sich als zweite Problemstellung dieser Arbeit die Nachprüfung der Frage, inwieweit sich diese Reaktionen zur einfachen Synthese ^{14}C -markierter Verbindungen eignen.

Untersucht wurde die Reaktion des Cyclohexens und Cyclopentens mit ^{14}C -markiertem Tetrachlorkohlenstoff; prinzipiell dürfte auch die Synthese ^{14}C -markierter Dichlormethylcycloalkane auf diesem Wege möglich sein, jedoch stand kein $^{14}\text{CHCl}_3$ zur Verfügung, um auch diese Reaktion zu untersuchen.

Die Markierungssynthesen, bei denen Parallelversuche sehr gut übereinstimmende Ergebnisse lieferten, wurden in folgender Weise durchgeführt:

Je 10 ml der Gemische, bestehend aus Cyclohexen bzw. Cyclopenten und Tetrachlorkohlenstoff (spezifische Aktivität $2,1 \mu\text{Ci}/\text{mMol}$) im Molverhältnis 1:1, wurden in Ampullen, die unter Vakuum zugeschmolzen worden waren, mit einer Gesamtdosis von $4,0 \times 10^7 \text{r}$ bestrahlt. Der Ampulleninhalt wurde nach der Bestrahlung in eine Destillationsapparatur gegeben, nicht verbrauchtes Cycloalken und Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum in eine gekühlte Vorlage abdestilliert und anschließend das Gemisch der Reaktionsprodukte im Vakuum bei $30-90^\circ\text{C}$ zusammen in einen zweiten Kolben destilliert. Der bei allen Versuchen auftretende, meist braungefärbte und zum Teil harzige Rückstand wurde nicht weiter aufgetrennt. Durch Verbrennung nach der von Schöniger²⁶⁾ erstmals für die Mikroanalyse von Halogenen in organischen Substanzen beschriebenen und von Kalberer und Rutschmann²⁷⁾ zur Bestimmung von Kohlenstoff-14 weiterentwickelten Methode und anschließender Messung des Kohlendioxyds, wurde der im Rückstand vorhandene Aktivitätsanteil ermittelt. Das Gemisch der Reaktionsprodukte wurde in einem präparativen Gaschromatographen aufgetrennt, die einzelnen Substanzen isoliert und Proben davon mittels eines Flüssigkeits-Scintillationszählers (Typ Tracerlab LSC-20) durch direktes Auflösen in der Absorptionslösung gemessen.

Abb. 14 gibt die für die Reaktion $C_6H_{10}-^{14}CCl_4$ festgestellte Aktivitätsverteilung in den Reaktionsprodukten wieder. Zum Vergleich ist das Gaschromatogramm des Gemisches abgebildet, während das Diagramm sowohl die chemischen als auch die Aktivitätsausbeuten (in %) wiedergibt. Der im Trichlormethylcyclohexan gefundene Aktivitätsanteil von 6 % der eingesetzten Aktivität stimmt genau mit der chemischen Ausbeute überein, während die in den übrigen Substanzen gefundenen Aktivitäten (im Mittel 0,2 % der eingesetzten Aktivität) im wesentlichen auf Verunreinigungen zurückzuführen sind, da bei wiederholter gaschromatographischer Reinigung der Substanzen sich ihre spezifische Aktivität nach jeder Abtrennung erheblich verringerte, während die des Trichlormethylcyclohexans konstant blieb. Bemerkenswert ist der im Rückstand gefundene Aktivitätsanteil von 1,6 %, der darauf hindeutet, daß (wie auf Seite 15 bereits erwähnt) weitere ^{14}C -markierte Verbindungen, wenn auch in geringerer Menge, entstehen. Die gute Übereinstimmung zwischen chemischer und Aktivitätsausbeute beim Trichlormethylcyclohexan gibt einen indirekten Beweis dafür, daß ein CCl_3 -Rest in dieser Verbindung enthalten ist und eine in der Methylgruppe markierte Substanz erhalten wurde.

In dem bei der Radiolyse von Cyclopenten-Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen entstehenden Substanzgemisch wurden in Übereinstimmung mit den bereits identifizierten Verbindungen zwei Aktivitätsmaxima gefunden, und zwar beim Trichlormethylcyclopentan und beim 1-Chlor-2-Trichlormethylcyclopentan (vgl. Abb. 15). Auch hier stimmen Aktivitäts- und chemische Ausbeute überein, während die in den drei anderen radiolyseprodukten nach zweimaliger Reinigung gefundene Aktivität von durchschnittlich 0,1 % (bezogen auf die eingesetzte Aktivität) ebenfalls auf Verunreinigungen zurückgeführt werden muß.

Auch in dem bei dieser Reaktion auftretenden Destillationsrückstand wurde ein Aktivitätsanteil von 2,3 % gefunden, so daß die Bildung weiterer Additionsverbindungen aus Cyclopenten und Tetrachlorkohlenstoff anzunehmen ist. Eine Identifizierung dieser Substanzen gelang jedoch ebensowenig wie beim $C_6H_{10}-CCl_4$ -Versuch, da in beiden Fällen beim Aufarbeiten der Rückstände festgestellt wurde, daß sie aus einer Vielzahl von Substanzen, die alle

in sehr kleiner Menge vorliegen, bestehen und somit für die präparative Darstellung weiterer Verbindungen unbrauchbar sind.

Vergleicht man die Ergebnisse mit anderen strahlenchemischen Markierungs-Synthesen, so läßt sich zusammenfassend sagen, daß beide Reaktionen brauchbare Methoden sind, um ^{14}C -markierte Trichlormethylcycloalkane in präparativem Maßstab darzustellen.

V. Zusammenfassende Diskussion und Versuch einer Deutung der Reaktionsmechanismen

Die auf den vorhergehenden Seiten diskutierten Reaktionen und ihre Ergebnisse zeigen übereinstimmend, daß bei der Radiolyse von Cycloalkenen in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform bzw. Methylenchlorid die entsprechenden Tri-, Di- bzw. Monochlormethylcycloalkane gebildet werden.

Während in Cyclohexen-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen das Trichlormethylcyclohexan als Hauptprodukt gebildet wird, entsteht in Cyclopenten-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen neben dem Trichlormethylcyclopentan in etwas größerer Ausbeute das 1-Chlor-2-trichlormethylcyclopentan, dessen Bildung mit steigender CCl_4 -Konzentration zunimmt.

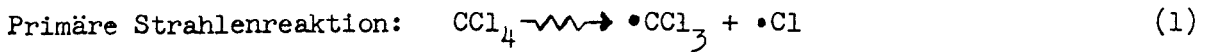
In beiden Systemen wurden außerdem die entsprechenden 1,2-Dichlorcycloalkane und die Chlorcycloalkane gefunden, während an ungesättigten Verbindungen nur das 2,2'-Dicyclohexenyl bzw. -pentenyl nachgewiesen werden konnte.

Vergleicht man diese Resultate mit Untersuchungen, bei denen die Reaktion zwischen Cycloalkenen und Tetrachlorkohlenstoff durch Peroxyde katalysiert wurde, so ist die Bildung von Trichlormethylcycloalkan und Chlorcycloalkan der bemerkenswerteste Unterschied. Während Trichlormethylcycloalkane in keinem Fall gefunden wurden, entstand bei der durch Peroxyde induzierten Reaktion 3-Chlorcycloalkan-1 anstelle von Chlorcycloalkan.

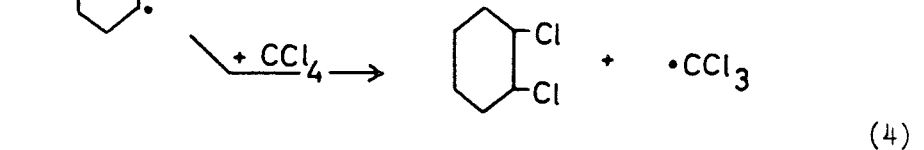
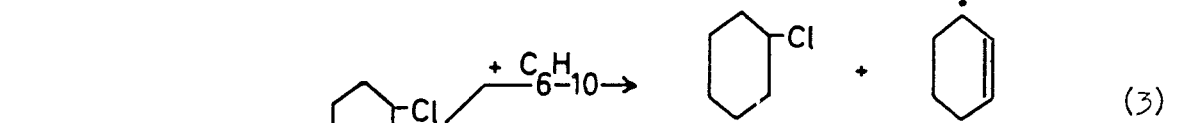
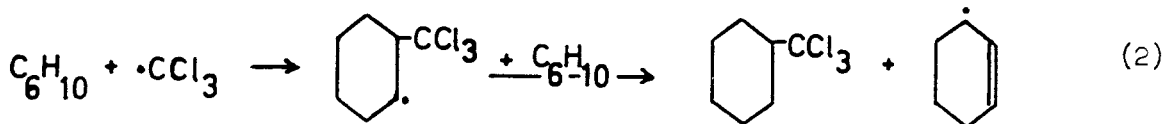
Dasselbe gilt für die in den Systemen Cycloalkan-Chloroform und Cycloalkan-Methylenchlorid gefundenen Dichlormethyl- bzw. Chlormethylcycloalkane, obwohl in beiden Fällen die Ausbeuten geringer sind und Chlorcycloalkan als Hauptreaktionsprodukt gefunden wurde.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen wurden in erster Linie auf ihre Verwendbarkeit zur präparativen Darstellung einiger neuer Substanzen sowie deren Markierung mit Kohlenstoff-14 auf einfachem Wege untersucht. Naturgemäß wurden die Untersuchungen deshalb auf die wichtigsten Reaktionsprodukte beschränkt, so daß detaillierte Angaben über den Reaktionsablauf nicht möglich sind. Durch folgende Überlegungen lassen sich die untersuchten Reaktionen jedoch teilweise erklären. Aufgrund der Ergebnisse ist für die Umsetzung

des Cyclohexens mit Tetrachlorkohlenstoff folgender Reaktionsablauf wahrscheinlich



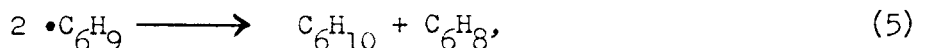
Folgereaktionen:



Vergleicht man die in äquimolaren Lösungen gefundenen G-Werte für Chlorcyclohexan und Trichlormethylcyclohexan einerseits mit dem für 2,2'-Dicyclohexenyl andererseits:

$$G(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{CCl}_3) : G_{\text{C}_6\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_9} = 10,91 : 4,00,$$

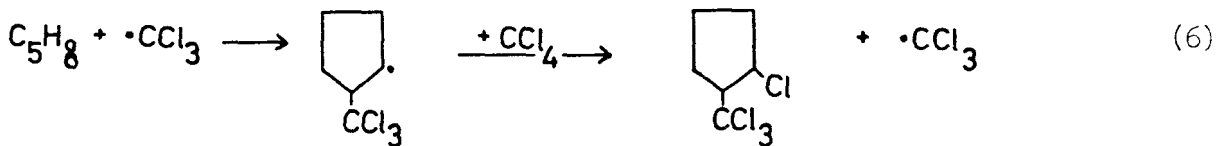
so ergibt sich, daß der G-Wert für 2,2'-Dicyclohexenyl zu niedrig ist. Statt des zu erwartenden Verhältnisses von 2:1 wurde ein Verhältnis von annähernd 3:1 gefunden. Außer der nach (4) verlaufenden Kombination zweier Cyclohexenylradikale könnte zwar auch eine Disproportionierung stattfinden:



jedoch ließ sich Cyclohexadien in den bestrahlten Gemischen nicht nachweisen. Das Vorhandensein ungesättigter Substanzen im nichtdestillierbaren Rückstand deutet auf eine weitere Umsetzung der Cyclohexenyl-Radikale hin.

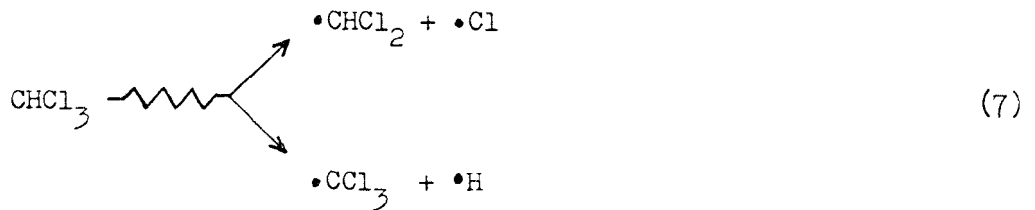
Die annähernd parallel zur 2,2¹-Dicyclohexenyl-Menge mit sinkender C₆H₁₀-Konzentration abnehmende Chlorcyclohexan-Ausbeute (vgl. Abb. 3a und b) war nach (3) zu erwarten. Dagegen ist die Zunahme von Trichlormethylcyclohexan mit sinkender C₆H₁₀-Konzentration nach (2) nicht ohne weiteres erklärlich, denn hier wäre die Bildung von 1-Chlor-2-trichlormethylcyclohexan zu erwarten.

Die analoge Verbindung wurde jedoch nur bei der Radiolyse von C₅H₈-CCl₄-Gemischen in größerer Menge gefunden:



Im übrigen dürfte die Reaktion zwischen Cyclopenten und Tetrachlorkohlenstoff in gleicher Weise wie die von C₆H₁₀-CCl₄-Gemischen verlaufen, da sie zu analogen Substanzen führt.

Die gleichzeitige Bildung von Dichlor- und Trichlormethylcycloalkanen in C₆H₁₀-CHCl₃- und C₅H₈-CHCl₃-Gemischen ergibt sich aus der Radiolyse des Chloroforms, die auf zwei Wegen erfolgt:



Durch Addition dieser beiden Radikale an die Doppelbindung des Cycloalkens und Reaktion der intermediären Radikale mit Cycloalkan nach (2) entstehen die Dichlor- und Trichlormethylcycloalkane.

Auch im Falle der C₆H₁₀-CHCl₃-Reaktion ist das Verhältnis der Summe der G-Werte für Chlorcyclohexan, Dichlor- und Trichlormethylcyclohexan (10,96) zum G-Wert für 2,2¹-Dicyclohexenyl (4,52) mit knapp 2,5:1 größer als das zu erwartende Verhältnis von 2:1. Offensichtlich wird auch hier entweder ein Teil des gebildeten 2,2¹-Dicyclohexenyls während der Bestrahlung bereits zer-
setzt und entzieht sich daher der Messung oder die Substanzen werden teil-
weise auf anderem Wege, als es (2) und (3) angeben, gebildet. Für die letzte-
re Annahme spricht die nach (3) nicht erklärliche hohe Ausbeute an Chlor-

cyclohexan, die keineswegs mit sinkender C_6H_{10} -Konzentration abnimmt, sondern zwischen 40 und 80 Mol% $CHCl_3$ praktisch konstant bleibt (vgl. Abb. 10). Hinzukommt, daß bei dieser Reaktion kein 1,2-Dichlorcyclohexan gebildet wird.

Die bei der Radiolyse von Cycloalkan-Methylenchlorid-Gemischen gefundenen drei Reaktionsprodukte Chlorcycloalkan, Chlormethylcycloalkan und 2,2'-Dicyclohexenyl werden, wie auch die Untersuchung ihrer Bildung in Abhängigkeit vom Molverhältnis beider Komponenten zeigt (vgl. Abb. 13), in gleicher Weise wie die bei der Radiolyse von C_6H_{10} - $CHCl_3$ gefundenen Substanzen gebildet. Dichlormethylcycloalkan, dessen Bildung auch bei dieser Reaktion angenommen werden muß, ließ sich offensichtlich nur wegen seiner sehr geringen Menge nicht nachweisen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei der γ -Radiolyse die Bildung der gefundenen Verbindungen vorwiegend über eine Radikaladdition an die Kohlenstoffdoppelbindung des Cycloalkens und Reaktion der intermediär gebildeten Cycloalkylradikale mit anderen Molekülen verlaufen dürfte.

B. Experimenteller Teil

1. γ -Radiolyse von Cyclohexen-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen

Cyclohexen und Tetrachlorkohlenstoff (p.a.-Reagentien) wurden vor der Verwendung für die Bestrahlungsversuche längere Zeit über Calciumchlorid getrocknet und anschließend über eine 30 cm lange Füllkörperkolonne bei Normaldruck destilliert. Nur die Mittelfractionen mit konstanten Siedepunkten wurden für die Versuche benutzt. Die gaschromatographische Prüfung zeigte, daß in beiden Fällen weniger als 0,1 % an Verunreinigungen vorhanden waren. Die Proben wurden in Ampullen aus Pyrex-Glas, die sorgfältig mit Chromschwefelsäure gereinigt und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 150°C ausgeheizt worden waren, in einer Cobalt-60- γ -Quelle von 10000 Curie bei Normaltemperatur (30°C in der Quelle) bestrahlt. Die Dosisleistung betrug $6,3 \times 10^5$ r/h.

1.1. Auftrennung der bestrahlten Gemische und Identifizierung der Reaktionsprodukte

Zur präparativen Darstellung der einzelnen Radiolyseprodukte wurden 41,0 g (0,5 Mol) Cyclohexen und 76,9 g (0,5 Mol) Tetrachlorkohlenstoff in eine Ampulle (Volumen ca. 150 ml) gegeben. Durch mehrmaliges Einkühlen in flüssigem Stickstoff und Wiederauftauen wurde die in der Ampulle befindliche Luft mit Hilfe einer Hochvakuumpumpe weitgehend abgezogen und die Ampulle anschließend unter Vakuum (10^{-3} mm Hg) zugeschmolzen. Nach 64-stündiger Bestrahlungsdauer (Dosis $\sim 4 \times 10^7$ r) und anschließendem dreitägigem Stehen im Dunkeln wurde der Ampulleninhalt in eine Destillationsapparatur gegeben. Bei einer Badtemperatur bis 40°C und allmählich gesteigertem Vakuum (gegen Ende 15 mm Hg) wurden 100,8 g in eine mit Aceton-Trockeneis gekühlte Vorlage abdestilliert. Dieser Vorlauf bestand im wesentlichen aus nicht umgesetztem Cyclohexen und Tetrachlorkohlenstoff sowie aus 2,6 g Chloroform, das gaschromatographisch nachgewiesen werden konnte. Weitere Radiolyseprodukte wurden in dieser Fraktion dagegen nicht gefunden.

Der gelbgefärbte Rückstand (15,3 g) wurde durch Destillation im Vakuum (5 Torr) über eine kurze Kolonne in vier Fraktionen aufgetrennt:

- a) 1,4 g, Kp = 30 - 40°C
- b) 2,3 g, Kp = 60 - 70°C
- c) 5,2 g, Kp = 70 - 75°C
- und d) 2,2 g, Kp = 80 - 85°C.

Als Rückstand blieb ein viskoses braungelbes Öl (3,5 g), aus dem sich bei erhöhter Temperatur (und 5 Torr) 1,2 g eines gelben Öls mit dem Siedebereich von 115°C - 145°C abdestillieren ließ. Die zurückbleibenden ca. 2 g, eine braune, harzige Masse, ließen sich auch im Hochvakuum nicht destillieren.

Durch nochmalige Destillation im Vakuum ließen sich die Fraktionen a-d weiter reinigen, wobei die Substanzen mit einem Reinheitsgrad von durchschnittlich 90 % gewonnen wurden. Die endgültige Isolierung der Verbindungen in reinster Form erfolgte durch Auftrennung mit einem Gaschromatographen vom Typ Beckman GC-2, dessen präparative Zusatzteile die Abtrennung und Isolierung von jeweils 0,5 ml in einem Durchsatz ermöglichten.

Als Trennflüssigkeit wurde Siliconfett DC 200 (10 Gewichts-% auf Chromosorb) benutzt; die präparative Säule war 3 m lang, ihr innerer Durchmesser 16 mm. Die Arbeitstemperatur betrug maximal 160°C, da bei höherer Temperatur eine beginnende Zersetzung der Substanzen beobachtet wurde. Als Trägergas diente Helium. Der Druck vor der Trennsäule betrug 1 kg/cm², die Durchflußgeschwindigkeit am Detektorausgang 240 ml He/min, der Brückenstrom 200 mA.

Die gaschromatographische Auftrennung der Fraktionen a-d führte zu vier Substanzen, die durch Analyse, Molgewichtsbestimmung (nach der kryoskopischen Methode in Benzol), Messung der Siedepunkte, der Dichte sowie der Brechungsindices und Vergleich der IR-Spektren mit bekannten Substanzen als folgende Verbindungen identifiziert wurden:

a) Chlorcyclohexan:

$C_6H_{11}Cl$, ber.: C 60,76, H 9,35, Cl 29,89 %

gef.: C 60,80, H 9,37, Cl 30,04 %

Molgewicht, gef.: 119 (theoretisch 118,61)

Siedepunkt: 142,2°C (in der Literatur angegeben: 142,3°C)

$d^{20} = 1,000$, $n^{25} = 1,4603$.

Das IR-Spektrum stimmte mit dem von Chlorcyclohexan überein.

b) 1,2-Dichlorcyclohexan:

$C_6H_{10}Cl_2$, ber.: C 47,08, H 6,59, Cl 46,33 %

gef.: C 47,02, H 6,54, Cl 46,12 %

Molgewicht, gef.: 154 (theoretisch 153,06)

Siedepunkt: 188,5°C (in der Literatur angegeben: 188-89°C)

$d^{20} = 1,185$, $n^{25} = 1,4891$

c) Trichlormethylcyclohexan:

$C_7H_{11}Cl_3$, ber.: C 41,72, H 5,50, Cl 52,78 %

gef.: C 41,80, H 5,46, Cl 52,74 %

Molgewicht, gef.: 198 (theoretisch 201,52)

Siedepunkt: 221°C

$d^{20} = 1,2614$, $n^{25} = 1,5004$

Zum Vergleich der IR-Spektren wurde Trichlormethylcyclohexan durch Bestrahlung eines Cyclohexan-Tetrachlorkohlenstoff-Gemisches dargestellt. Nach Abtrennung von Chlorcyclohexan und Hexachloräthan durch Destillation im Vakuum wurde eine Fraktion (0,3 g) mit dem Siedebereich 70 - 85°C/5 mm Hg isoliert, aus der durch präparative gaschromatographische Abtrennung ca. 100 mg Trichlormethylcyclohexan gewonnen wurden. Die IR-Spektren beider, auf verschiedenen Wegen gewonnenen Substanzen waren identisch.

d) 2,2'-Dicyclohexenyl:

$C_{12}H_{18}$ ber.: C 88,82, H 11,18 %
gef.: C 88,34, H 11,02 %

Die Wiederholung der CH-Bestimmung in zeitlichen Abständen zeigte eine fortlaufende Abnahme der Werte für C und H, so daß eine Autoxydation der Verbindung angenommen werden muß; aus der anfangs farblosen Flüssigkeit wird bei längerem Stehen ein viskoses gelbes Öl.

Molgewicht, gef.: 163 (theoretisch 162,26)
Siedepunkt: 238°C
 $d^{20} = 0,959$, $n^{25} = 1,5081$.

Durch Zugabe der theoretischen Menge an Brom unter Kühlung in Eisessig wurde das 2,3,2',3'-Tetrabrom-dicyclohexyl dargestellt, das nach Umkristallisieren aus Äthanol einen Schmelzpunkt von 156°C hatte (in der Literatur angegeben: 154-55°C).

$C_{12}H_{18}Br_4$ ber.: C 29,91, H 3,76, Br 66,33 %
gef.: C 29,57, H 4,08, Br 66,38 %

Das als weitere Fraktion (siehe oben) anfallende gelbe Öl (1,2 g, Siedebereich 115-45°C/5 Torr) ließ sich durch nochmalige Destillation nicht trennen. Der Versuch, es gaschromatographisch bei 190°C aufzutrennen, zeigte zwar, daß es ein Gemisch von im wesentlichen drei Substanzen war, jedoch war eine Isolierung der Substanzen in reiner Form infolge teilweiser Zersetzung nicht möglich. Der beobachtete Bromverbrauch weist darauf hin, daß es sich zum Teil um ungesättigte Verbindungen handelt. Der in der gesamten Fraktion gefundene Chlorgehalt von 31 % läßt vermuten, daß andererseits auch höhersiedende Tetrachlorkohlenstoff-Cyclohexen-Additionsverbindungen entstanden sind. Auch die Aufklärung des weiteren, als zähflüssige braune Masse vorliegenden Rückstandes gelang nicht. Sämtliche weiteren Untersuchungen beschränkten sich deshalb auf die oben genannten vier Hauptprodukte dieser Reaktion.

1.2. Die Bestimmung der Ausbeuten und G-Werte in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer

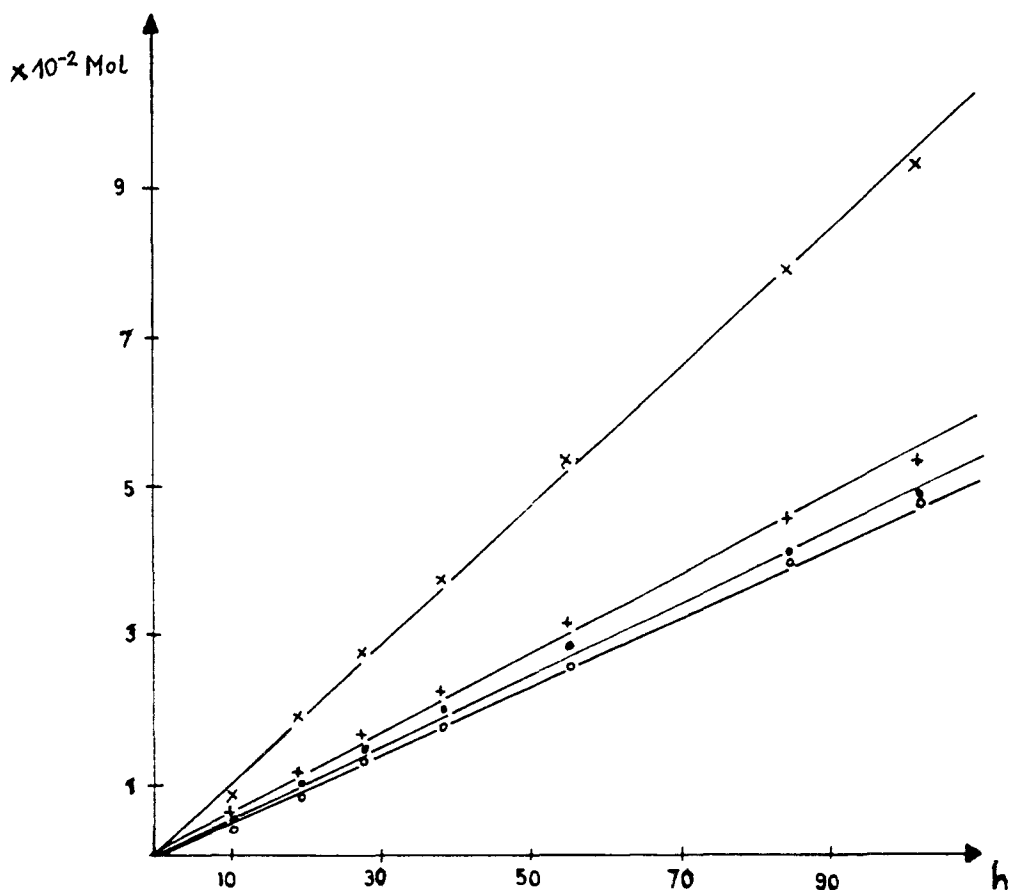
Zur exakten Bestimmung der Ausbeuten der vier wichtigsten Radiolyseprodukte Chlorcyclohexan, 1,2-Dichlorcyclohexan, Trichlormethylcyclohexan und 2,2'-Dicyclohexenyl wurden in folgender Versuchsreihe sieben Ampullen (Volumen ca. 15 ml) mit je 10 ml Tetrachlorkohlenstoff-Cyclohexen-Gemisch, Molverhältnis 1:1, gefüllt. Die nach weitgehender Entfernung des Luftsauerstoffs unter Vakuum (10^{-3} mm Hg) zugeschmolzenen Ampullen wurden unter gleichen Bedingungen (Dosisleistung $6,3 \times 10^5$ r/h.) bestrahlt. In zeitlichen Abständen wurden die Ampullen der Reihe nach aus der γ -Quelle herausgenommen, die erste Ampulle nach zehnstündiger, die letzte nach 102-stündiger Bestrahlungsdauer.

Zur Bestimmung der Ausbeuten wurde ein aliquoter Teil der bestrahlten Gemische (5-20 μ l) direkt auf eine analytische Säule (Länge 2,5 m, innerer Durchmesser 4 mm) aufgegeben und gaschromatographisch bei 130°C getrennt. Als Phase dienten hierbei 5 Gew.-% Silicon SE 30 auf Chromosorb.W. Durch Ausmessung der Flächen der Gaschromatogramme und Vergleich mit einem Gemisch bekannter Zusammensetzung ließen sich die Mengen der einzelnen Reaktionsprodukte in den bestrahlten Lösungen quantitativ ermitteln. Die in drei Parallelversuchen gefundenen Mittelwerte (Abweichungen kleiner als ± 5 %) sind in den folgenden Tabellen aufgeführt.

Fig. 1 (Seite 33) und Tabelle 1 geben die für die präparative Darstellung der Verbindungen interessierenden Ausbeuten in % (bezogen auf 1 Mol Cyclohexen) an, während in Tabelle 2 (Seite 34) die berechneten G-Werte aufgeführt werden und Fig. 2 (Seite 35) die Abhängigkeit der G-Werte von der Dosis veranschaulicht.

Die in folgendem Beispiel ausführlich beschriebene Berechnung der G-Werte erfolgte bei allen weiteren Versuchen in gleicher Weise:

Fig. 1: C_6H_{10}/CCl_4 Molverhältnis 1:1
 Ausbeuten (bezogen auf 1 Mol Cyclohexen) an $C_6H_{11}Cl$ (○), $C_6H_{10}Cl_2$ (+),
 $C_6H_{11}CCl_3$ (x) und $C_6H_9-C_6H_9$ (●) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit
 (Dosisleistung: $6,3 \times 10^5$ r/h).



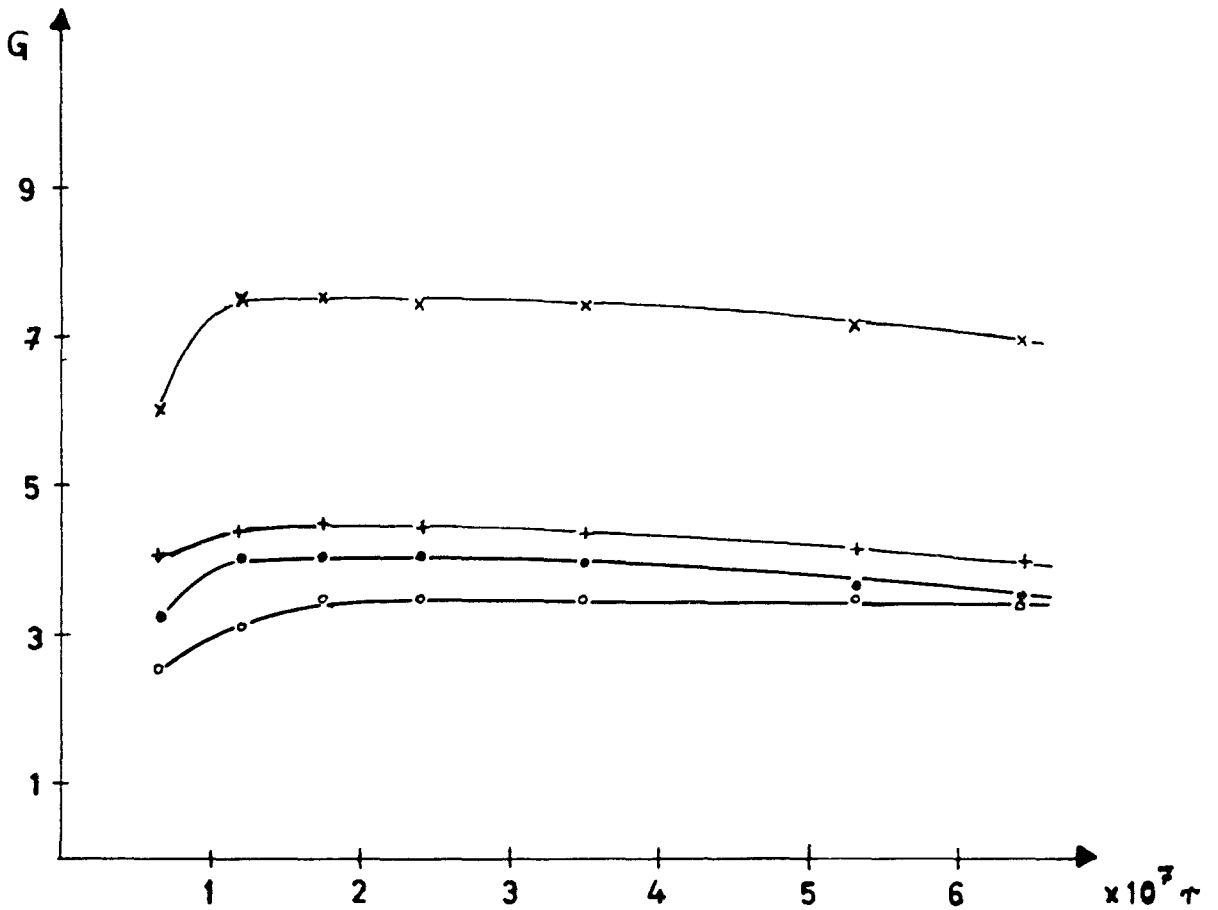
Tab. 1: Zu Fig. 1

Bestrahlungszeit h	$C_6H_{11}Cl$ $x 10^{-2} Mol$	$C_6H_{10}Cl_2$ $x 10^{-2} Mol$	$C_6H_{11}CCl_3$ $x 10^{-2} Mol$	$C_6H_9-C_6H_9$ $x 10^{-2} Mol$
10,3	0,34	0,56	0,81	0,43
19,0	0,76	1,10	1,86	0,99
27,4	1,24	1,62	2,70	1,44
38,0	1,71	2,18	3,67	2,00
55,0	2,48	3,10	5,27	2,81
84,4	3,88	4,50	7,80	3,92
102,0	4,67	5,28	9,22	4,73

Tab. 2: $C_6H_{10} + CCl_4$, 10 ml, Molverhältnis 1:1
 Ausbeute an $C_6H_{11}Cl$, $C_6H_{10}Cl_2$, $C_6H_{11}CCl_3$, $C_6H_9-C_6H_9$ und G-Werte
 in Abhängigkeit von der Dosis (Dosisleistung: $6,3 \times 10^5 r/h$).

Dosis $\times 10^7 r$	$C_6H_{11}Cl$ mg	$C_6H_{11}Cl$	$C_6H_{10}Cl_2$ mg	$C_6H_{10}Cl_2$	$C_6H_{11}CCl_3$ mg	$C_6H_{11}CCl_3$	$C_6H_9-C_6H_9$ mg	$C_6H_9-C_6H_9$
0,65	20,2	2,50	43,0	4,13	82,2	6,00	35,1	3,18
1,20	45,4	3,05	85,3	4,44	190	7,51	81,6	4,00
1,73	74,0	3,45	125,0	4,52	275	7,53	118	4,02
2,39	102,6	3,44	169,3	4,41	374	7,40	164	4,02
3,46	148,8	3,45	240,0	4,32	537	7,34	231	3,92
5,32	233,0	3,52	348,0	4,07	796	7,08	322	3,56
6,42	280,0	3,50	409,0	3,98	940	6,93	388	3,54
Mittl. G-Wert		3,47		4,42		7,44		4,00

Fig. 2: C_6H_{10}/CCl_4 Molverhältnis 1:1
G-Werte für $C_6H_{11}Cl$ (○), $C_6H_{10}Cl_2$ (+), $C_6H_{11}Cl_3$ (x) und $C_6H_9-C_6H_9$ (●)
in Abhängigkeit von der Dosis.
(Dosisleistung: $6,3 \times 10^5$ r/h).



Anzahl der Elektronen des CCl_4 : 74

Anzahl der Elektronen des C_6H_{10} : 46

1 g CCl_4 enthält $2,92 \cdot 10^{23}$ Elektronen

1 g C_6H_{10} enthält $3,39 \cdot 10^{23}$ Elektronen

Bestrahlt wurden 10 ml $\text{C}_6\text{H}_{10} + \text{CCl}_4 = 11,93$ g (bestehend aus 4,16 g C_6H_{10} und 7,77 g CCl_4).

1 g des Gemisches (= 0,651 g $\text{CCl}_4 + 0,349$ g C_6H_{10}) enthält $3,083 \cdot 10^{23}$ Elektronen.

Die Dosisleistung betrug $6,3 \times 10^5$ r/h.

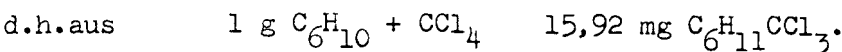
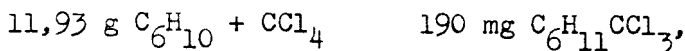
$$6,3 \cdot 10^5 \cdot 5,8 \cdot 10^{13} \text{ eV/g}_{(\text{H}_2\text{O})} \text{ h} = 3,65 \cdot 10^{19} \text{ eV/g}_{(\text{H}_2\text{O})} \text{ h}$$

Die von 1 g des Gemisches ($\text{C}_6\text{H}_{10} + \text{CCl}_4$) absorbierten 100 eV:

$$\frac{3,65 \cdot 10^{19} \text{ eV/g}_{(\text{C}_6\text{H}_{10} + \text{CCl}_4)} \cdot 3,083 \cdot 10^{23} \text{ Elektronen/g}_{(\text{C}_6\text{H}_{10} + \text{CCl}_4)} \cdot \text{h}}{100 \cdot \text{g}_{(\text{H}_2\text{O})} \cdot 3,36 \cdot 10^{23} \text{ Elektronen/g}_{(\text{H}_2\text{O})}}$$

$$G = \frac{\text{Moleküle}}{100 \text{ eV}} = \frac{\text{Mol. } 6,06 \cdot 10^{23} \cdot 100 \cdot 1 \cdot 3,36 \cdot 10^{23}}{3,65 \cdot 10^{19} \cdot 1 \cdot 3,083 \cdot 10^{23} \cdot \text{h}}$$
$$= \frac{\mu\text{Mol}}{\text{h}} \cdot \frac{6,06 \cdot 3,36}{3,65 \cdot 3,083} = \frac{\mu\text{Mol}}{\text{h}} \cdot 1,805$$

Bei einer Bestrahlungsdauer von 19 Stunden ($\text{h} = 19$) entstanden aus



201,5 mg $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CCl}_3$ sind 1 mMol

15,92 mg $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CCl}_3$ sind 79,0 μMol

$$G = \frac{79,0}{19} \cdot 1,805 = 7,51$$

1.3 Abhängigkeit der G-Werte von der Zusammensetzung der Gemische

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der G-Werte von der molaren Zusammensetzung der Gemische wurden gleiche Volumina (10 ml) unter gleichen Bedingungen bestrahlt. Je Versuchsreihe wurden elf Ampullen mit wechselnden Mengen an Cyclohexen und Tetrachlorkohlenstoff mit einer Gesamtdosis von 4×10^7 r bestrahlt. Die Zusammensetzung der Lösungen (in Mol%) und die gefundenen G-Werte ergeben sich aus Tabelle 3a (Seite 39). Gemessen wurde auch die Ausbeute von 2,2'-Dicyclohexenyl in reinem Cyclohexen. Außerdem wurde bei diesen Untersuchungen auch die Bildung von Chloroform in Abhängigkeit vom CCl_4 -Gehalt der Cyclohexen-Lösungen verfolgt. Während zur gaschromatographischen Messung der Ausbeuten der übrigen Verbindungen wiederum die bereits oben erwähnte Säulenfüllung (Silicon SE 30 auf Chromosorb W) benutzt wurde, diente zur Ermittlung der G-Werte für Chloroform eine mit 15 Gew.-% Emulphor O (= Polyoxyäthylenglykol mit Octadecanol veräthert; Hersteller BASF) auf Chromosorb beladene Säule von 2,5 m Länge (i. Ø 4 mm). Die Arbeitstemperatur betrug 70°C , die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases am Ausgang der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle 80 ml He/min. Die Abhängigkeit der G-Werte von der molaren Zusammensetzung der Gemische geben die Abbildungen 3a und b (Seite 38) wieder.

1.4. Untersuchung der Abhängigkeit der G-Werte von der Dosisleistung

Zur Nachprüfung der Frage, ob die Ausbeuten der einzelnen Radiolyseprodukte durch die Dosisleistung beeinflussbar sind, wurden drei Ampullen mit je 10 ml eines äquimolaren Gemisches aus Cyclohexen und Tetrachlorkohlenstoff in drei verschiedenen Cobalt-60- γ -Quellen mit unterschiedlicher Dosisleistung so lange bestrahlt, bis die Gesamtdosis in allen drei Fällen gleich war. Die Dosisleistungen der verschiedenen γ -Quellen betragen $6,3 \times 10^5$ r/h, $3,3 \times 10^5$ r/h bzw. $0,9 \times 10^5$ r/h; die Gesamtdosis 1×10^7 r. Die in allen drei Fällen praktisch übereinstimmenden G-Werte (eine Ausnahme bildet nur das 2,2'-Dicyclohexenyl, dessen G-Wert bei der höchsten Dosisleistung kleiner ist als bei den niedrigeren Dosisleistungen) sind in Tabelle 3b (Seite 40) wiedergegeben.

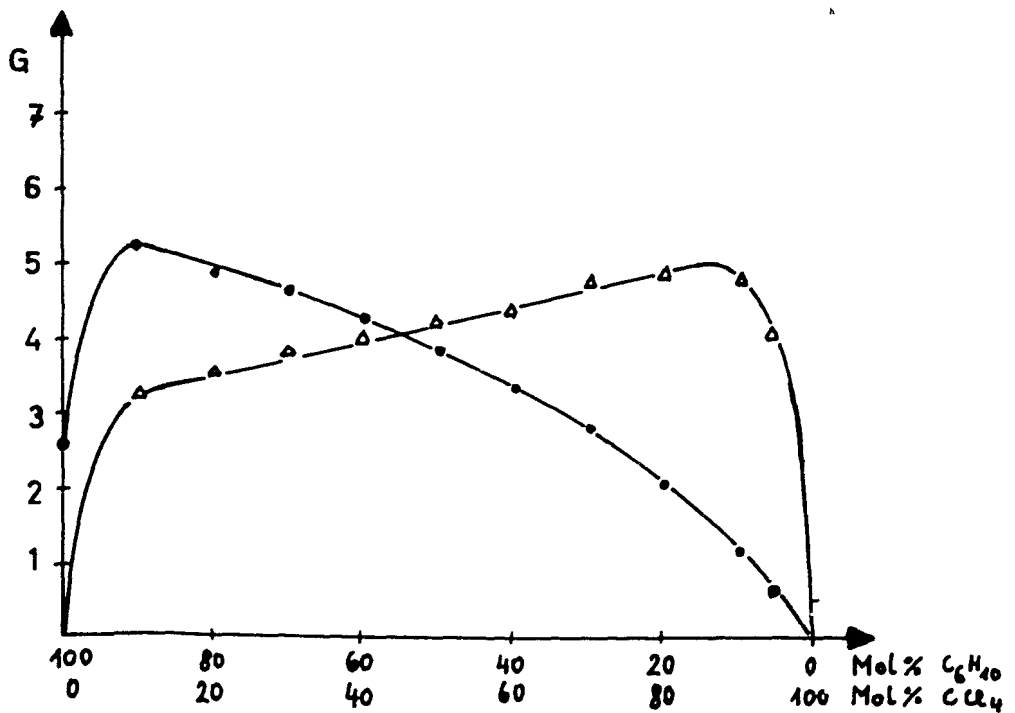
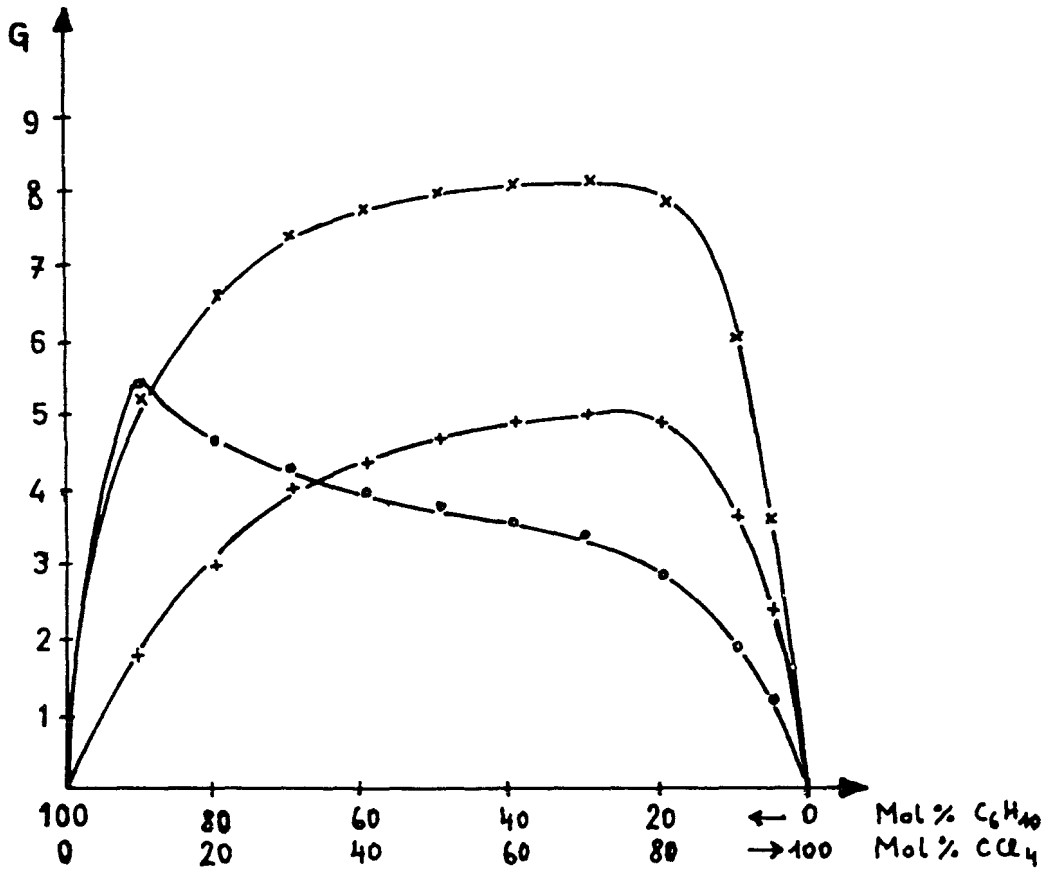
Fig. 3a und b: C_6H_{10}/CCl_4 Dosisleistung: $6,3 \times 10^5$ r/h

Dosis = const = 4×10^7 r

G-Werte für $C_6H_{11}Cl$ (○), $C_6H_{10}Cl_2$ (+), $C_6H_{11}CCl_3$ (x),

$C_6H_9-C_6H_9$ (●) und $CHCl_3$ (▲) in Abhängigkeit vom Molverhältnis

C_6H_{10}/CCl_4 .



Tab. 3a: $C_6H_{10} + CCl_4$ Dosis = const. = $4 \times 10^7 r$
 Dosisleistung: $6,3 \times 10^5 r/h$
 G-Werte für $C_6H_{11}Cl$, $C_6H_{10}Cl_2$, $C_6H_{11}ClCl_2$, $C_6H_{11}CCl_3$, $C_6H_9-C_6H_9$ und $CHCl_3$
 in Abhängigkeit vom Molverhältnis C_6H_{10}/CCl_4

C_6H_{10} ml	CCl_4 ml	C_6H_{10} Mol %	CCl_4 Mol %	$G_{C_6H_{11}Cl}$	$G_{C_6H_{10}Cl_2}$	$G_{C_6H_{11}CCl_3}$	$G_{C_6H_9-C_6H_9}$	G_{CHCl_3}
10	0	100	0	0	0	0	2,59	0
9	1	89,6	10,4	5,47	1,77	5,24	5,28	3,29
8	2	79,2	20,8	4,69	2,94	6,61	4,86	3,58
7	3	69,0	31,0	4,28	4,02	7,40	4,69	3,81
6	4	58,8	41,2	3,95	4,32	7,72	4,30	4,05
5	5	48,8	51,2	3,73	4,65	7,95	3,86	4,25
4	6	38,8	61,2	3,54	4,85	8,02	3,32	4,35
3	7	29,0	71,0	3,39	4,93	8,16	2,80	4,73
2	8	19,2	80,8	2,81	4,84	7,81	2,04	4,82
1	9	9,6	90,4	1,85	3,62	6,00	1,12	4,76
0,5	9,5	4,8	95,2	1,19	2,38	3,41	0,61	4,01

Tab. 3b:

$C_6H_{10} + CCl_4$, Molverhältnis 1:1

G-Werte für $C_6H_{11}Cl$, $C_6H_{10}Cl_2$, $C_6H_{11}CCl_3$ und $C_6H_9-C_6H_9$

in Abhängigkeit von der Dosisleistung.

Dosis = const. = $1 \times 10^7 r$

Bestrahlungsdauer h	Dosisleistung r/h	$G_{C_6H_{11}Cl}$	$G_{C_6H_{10}Cl_2}$	$G_{C_6H_{11}CCl_3}$	$G_{C_6H_9-C_6H_9}$
16,0	$6,3 \times 10^5$	3,10	4,45	7,40	3,96
30,5	$3,3 \times 10^5$	3,28	4,54	7,20	4,62
111,0	$0,9 \times 10^5$	3,08	4,39	7,04	4,57

2. γ -Radiolyse von Cyclopenten-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen

Zur Gewinnung größerer Mengen der bei der Radiolyse von $C_5H_8-CCl_4$ -Gemischen entstehenden Reaktionsprodukte wurde ein Gemisch von 20,4 g (0,3 Mol) Cyclopenten und 92,4 g (0,6 Mol) Tetrachlorkohlenstoff (beide Substanzen wurden vorher über eine Kolonne fraktioniert) in einer unter Vakuum (10^{-3} mm Hg) zugeschmolzenen Ampulle (Volumen 150 ml) 80 Stunden in der γ -Quelle bestrahlt. (Dosis: 5×10^7 r). Das gelbbraun gefärbte Reaktionsgemisch wurde durch fraktionierte Destillation im Vakuum zuerst in drei Fraktionen aufgetrennt. Als erste Fraktion wurden 84,8 g bei einer Badtemperatur bis zu $30^\circ C$ und einem Vakuum bis zu 20 Torr in eine gekühlte Vorlage abdestilliert. Diese Fraktion bestand zur Hauptsache aus nicht umgesetztem Cyclopenten und Tetrachlorkohlenstoff sowie aus einer kleinen Menge Chloroform, das gaschromatographisch nachgewiesen, dessen Ausbeute jedoch bei diesem Versuch nicht gemessen wurde. Eine geringe Menge an Chlorcyclopentan wurde durch anschließende Destillation unter Normaldruck abgetrennt.

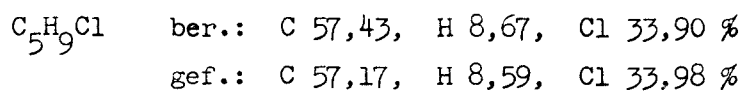
Als zweite Fraktion wurde das im folgenden untersuchte Gemisch der Radiolyseprodukte zusammen abdestilliert. Siedebereich: $35-100^\circ C/5$ mm Hg; anfangs eine farblose Flüssigkeit, die sich gegen Ende der Destillation gelb färbt. Isoliert wurden 20,4 g. Als Rückstand, aus dem sich bei höherer Temperatur nur wenige Tropfen abdestillieren ließen, blieb eine braunschwarze, zähe Masse (insgesamt 4,8 g). Auf eine Untersuchung dieses Rückstandes wurde, aufgrund der bei der Reaktion zwischen Cyclohexen und Tetrachlorkohlenstoff gefundenen Resultate, verzichtet.

2.1. Auftrennung der bestrahlten Gemische und Identifizierung der Reaktionsprodukte

Das oben als zweite Fraktion abgetrennte Gemisch der radiolyseprodukte bestand (wie aus dem in Abb. 15 gezeigten Gaschromatogramm ersichtlich) im wesentlichen aus fünf Substanzen. Eine weitere Substanz, die in kleiner Menge entsteht und im Gaschromatogramm direkt vor der vierten Substanz erscheint, konnte nicht identifiziert werden.

Da eine weitere Auftrennung dieses Gemisches durch fraktionierte Destillation im Vakuum nur schlecht gelang (für präparative Zwecke ist eine mehrmalige Destillation der einzelnen Fraktionen erforderlich), wurde das Gemisch durch präparative Gaschromatographie (Säulenfüllung: Siliconfett DC 200 auf Chromosorb) bei 160°C getrennt und die aufgefangenen Substanzen (teilweise nach zweimaliger Abtrennung) in reiner Form erhalten. Durch die unten angeführten Daten wurden die fünf Substanzen als folgende Verbindungen identifiziert:

a) Chlorcyclopentan:



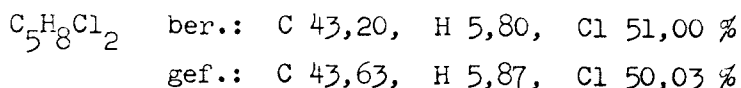
Molgewicht, gef.: 105 (theoretisch 104,58)

Kp.₇₆₀ = 114,2°C (in der Literatur angegeben: 114°C)

d²⁰ = 1,005, n²⁵ = 1,4492

Das IR-Spektrum ist mit dem von Chlorcyclopentan identisch.

b) 1,2-Dichlorcyclopentan:

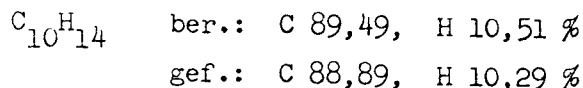


Molgewicht, gef.: 139 (theoretisch 139,02)

Kp.₇₆₀ = 151°C (in der Literatur angegeben: Kp.₁₅ = 43°C)

d²⁰ = 1,185, n²⁵ = 1,4779

c) 2,2'-Dicyclopentenyl:



Molgewicht, gef.: 136 (theoretisch 134,22)

Kp.₇₆₀ = 179°C

d²⁰ = 0,935, n²⁵ = 1,4879

2,2'-Dicyclopentenyl ist ebenso wie das 2,2'-Dicyclohexenyl eine luftempfindliche Substanz, die ebenfalls beim Stehen in ein viskoses gelbes Öl übergeht. Durch Zugabe der theoretischen Menge an Brom wurde die entsprechende Brom-Additions-

verbindung, 2,3,2',3',-Tetrabrom-dicyclopentyl, dargestellt, die nach Umkristallisation aus Äthanol einen Schmelzpunkt (unter Zersetzung) von 175-76°C hatte.

$C_{10}H_{14}Br_4$ ber.: C 26,46, H 3,11, Br 70,43 %
gef.: C 26,65, H 3,20, Br 70,70 %

d) Trichlormethylcyclopentan:

$C_6H_9Cl_3$ ber.: C 38,43, H 4,84, Cl 56,73 %
gef.: C 38,57, H 5,03, Cl 56,31 %

Molgewicht, gef.: 185 (theoretisch 187,51)

Kp.₇₆₀ = 195°C

$d^{20} = 1,2720$, $n^{25} = 1,4906$

e) 1-Chlor-2-trichlormethylcyclopentan:

$C_6H_8Cl_4$ ber.: C 32,47, H 3,63, Cl 63,90 %
gef.: C 32,39, H 3,49, Cl 63,89 %

Molgewicht, gef.: 219 (theoretisch 221,96)

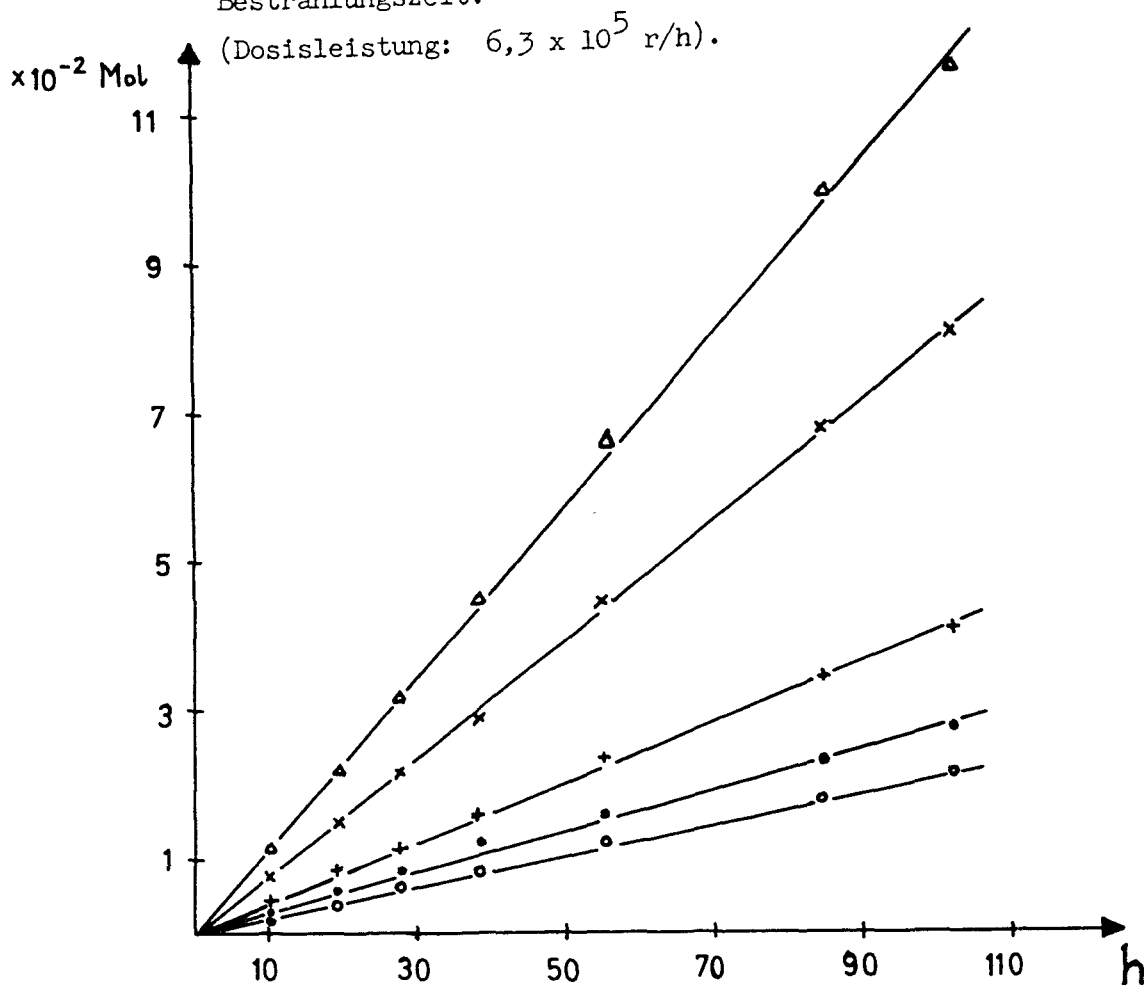
Kp.₇₆₀ = 228°C

$d^{20} = 1,3856$, $n^{25} = 1,5068$

2.2 G-Werte in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer

Die Messung der Ausbeuten und Berechnung der G-Werte der fünf identifizierten Radiolyseprodukte erfolgte in gleicher Weise wie bei der Reaktion zwischen Cyclohexen und Tetrachlorkohlenstoff. Die in Tabelle 4 und Fig. 4 (Seite 44) angegebenen Ausbeuten (in %) für Chlorcyclopentan, 1,2-Dichlorcyclopentan, 2,2'-Dicyclopentenyl, Trichlormethylcyclopentan und 1-Chlor-2-trichlormethylcyclopentan beziehen sich auf 1 Mol Cyclopentan. Tabelle 5 (Seite 45) gibt die in je 10 ml $C_5H_8-CCl_4$ -Lösungen (Molverhältnis 1:1) gefundenen Mengen der fünf Substanzen (in mg) sowie die daraus berechneten G-Werte an. Die Abhängigkeit der G-Werte von der Dosis ist aus Abb. 5 (Seite 46) zu ersehen.

Fig. 4: $C_{58}H_{10}/CCl_4$ Molverhältnis 1:1
 Ausbeuten (bezogen auf 1 Mol Cyclopenten) an $C_{59}H_{10}Cl$ (○), $C_{58}H_{10}Cl_2$ (+),
 $C_{59}H_{10}CCl_3$ (x), $ClC_{58}H_{10}CCl_3$ (Δ) und $C_{57}H_{10}-C_{57}H_{10}$ (●) in Abhängigkeit von der
 Bestrahlungszeit.



Tab. 4: Zu Fig. 4

Bestrah- lungszeit h	$C_{59}H_{10}Cl$ $\times 10^{-2}$ Mol	$C_{58}H_{10}Cl_2$ $\times 10^{-2}$ Mol	$C_{59}H_{10}CCl_3$ $\times 10^{-2}$ Mol	$ClC_{58}H_{10}CCl_3$ $\times 10^{-2}$ Mol	$C_{57}H_{10}-C_{57}H_{10}$ $\times 10^{-2}$ Mol
10,3	0,20	0,43	0,74	1,13	0,29
19	0,38	0,80	1,44	2,16	0,53
27,4	0,58	1,09	2,12	3,12	0,79
38	0,80	1,52	2,83	4,44	1,14
55	1,17	2,30	4,43	6,59	1,53
84,4	1,74	3,36	6,68	9,90	2,24
102	2,08	3,99	7,92	11,50	2,70

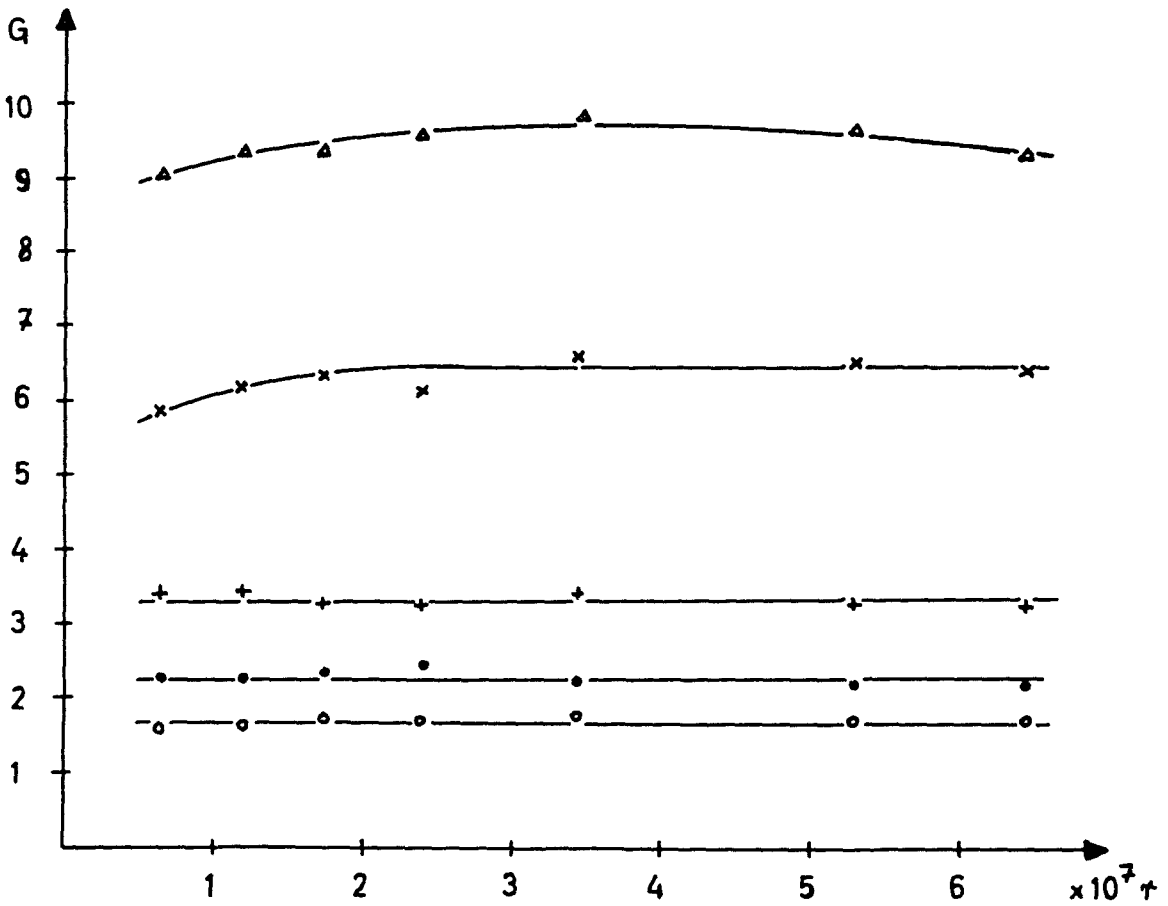
Tab. 5:

$C_5H_8 + CCl_4$, 10 ml, Molverhältnis 1:1

Ausbeuten und G-Werte für C_5H_9Cl , $C_5H_8Cl_2$, $C_5H_9CCl_3$, $C_5H_8CCl_3$, $C_5H_7CCl_3$ und $C_5H_7-C_5H_7$ in Abhängigkeit von der Dosis. (Dosisleistung: $6,3 \times 10^5 r/h$).

Dosis $\times 10^4 r$	C_5H_9Cl mg	$C_5H_8Cl_2$ mg	$C_5H_9CCl_3$ mg	$C_5H_8CCl_3$ mg	$C_5H_7CCl_3$ mg	$C_5H_7-C_5H_7$ mg	$C_5H_7-C_5H_7$ mg	$C_5H_7-C_5H_7$ mg
0,65	11,5	32,5	74,8	136	5,87	136	9,01	21,1
1,20	21,9	60,4	146,6	260	6,23	260	9,34	38,3
1,73	32,7	82,3	215	375	6,34	375	9,34	57,2
2,39	45,1	114,2	288	533	6,13	533	9,58	82,6
3,46	66,3	173	451	791	6,61	791	9,81	111
5,32	98,5	253	678	1190	6,50	1190	9,61	163
6,42	118	301	806	1382	6,38	1382	9,25	196
Mittl. G-Wert					6,37		9,42	
								2,29

Fig. 5: C_5H_8/CCl_4 Molverhältnis 1:1
G-Werte für C_5H_7Cl (○), $C_5H_8Cl_2$ (+), $C_5H_9Cl_3$ (x), $ClC_5H_8CCl_3$ (Δ) und
 $C_5H_7-C_5H_7$ (●) in Abhängigkeit von der Dosis.
(Dosisleistung: $6,3 \times 10^5$ r/h).



2.3. Abnahme von Cyclopenten und Tetrachlorkohlenstoff bei der Bestrahlung äquimolarer Lösungen

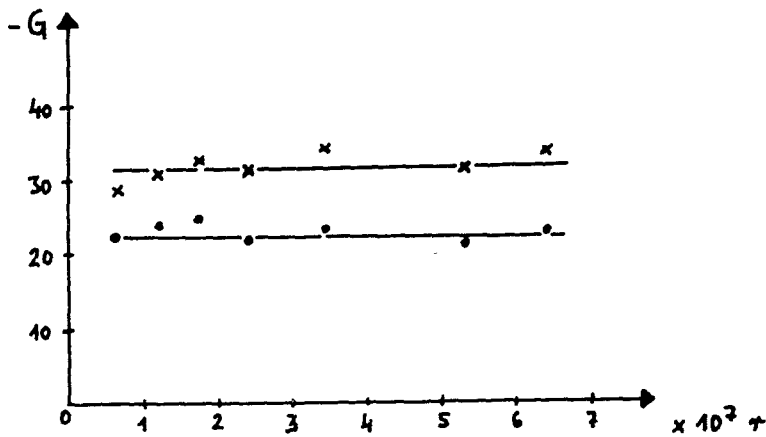
Zur Untersuchung der Abnahme des Cyclopentens und Tetrachlorkohlenstoffs in äquimolaren Lösungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer wurden Ampullen mit gleichen Mengen der Lösung (je 10 ml) zwischen zehn und hundert Stunden in derselben γ -Quelle (Dosisleistung $6,3 \times 10^5$ r/h) bestrahlt. Ein aliquoter Teil (5 μ l) des Ampulleninhalts wurde auf eine analytische Säule (5 Gew.-% Silicon SE 30 auf Chromosorb) aufgegeben und gaschromatographisch bei 40°C aufgetrennt. Durch Ausmessung der Flächen der Chromatogramme und Vergleich mit einem Gemisch bekannter Zusammensetzung wurden die in Tabelle 6 (Seite 48) wiedergegebenen Werte für die Abnahme von Cyclopenten und Tetrachlorkohlenstoff ermittelt. Fig. 6 (Seite 48) veranschaulicht die Abhängigkeit der G-Werte, die Mittelwerte von drei Parallelversuchen sind, von der Dosis.

2.4. Abhängigkeit der G-Werte von der Zusammensetzung der Gemische

Die in Tabelle 7 (Seite 49) aufgeführten G-Werte der einzelnen Radiolyseprodukte in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung der Gemische wurden durch Bestrahlung von je 10 ml ermittelt. Die CCl_4 -Konzentration der untersuchten Cyclopenten-Lösungen wurde dabei von 0 bis auf 94,5 Mol% CCl_4 erhöht. Der in reinem Cyclopenten gefundene G-Wert für 2,2'-Dicyclopentenyl betrug 2,39. Die Messung der Ausbeuten erfolgte wiederum gaschromatographisch mit der bereits oben erwähnten Silicon SE 30-Säule bei einer Arbeitstemperatur von 130°C. Nur Chlorcyclopentan mußte bei 100°C gemessen werden, da bei 130°C keine Abtrennung von Tetrachlorkohlenstoff erreicht wurde.

Die bei hohen CCl_4 -Konzentrationen stark zunehmende Bildung von 1-Chlor-2-trichlormethylcyclopentan ist aus Abb. 7 (Seite 50) ersichtlich. Das Ausbeutemaximum dieser Verbindung liegt bei ca. 80 Mol% CCl_4 , während die Ausbeutekurven der anderen Substanzen denen ähnlich sind, die bereits bei den entsprechenden Cyclohexanverbindungen gefunden wurden.

Fig. 6: C_5H_8/CCl_4 Molverhältnis 1:1
 -G-Werte für C_5H_8 (x) und CCl_4 (•) in Abhängigkeit von der Dosis.
 (Dosisleistung: $6,3 \times 10^5$ r/h).



Tab. 6: Zu Fig. 6

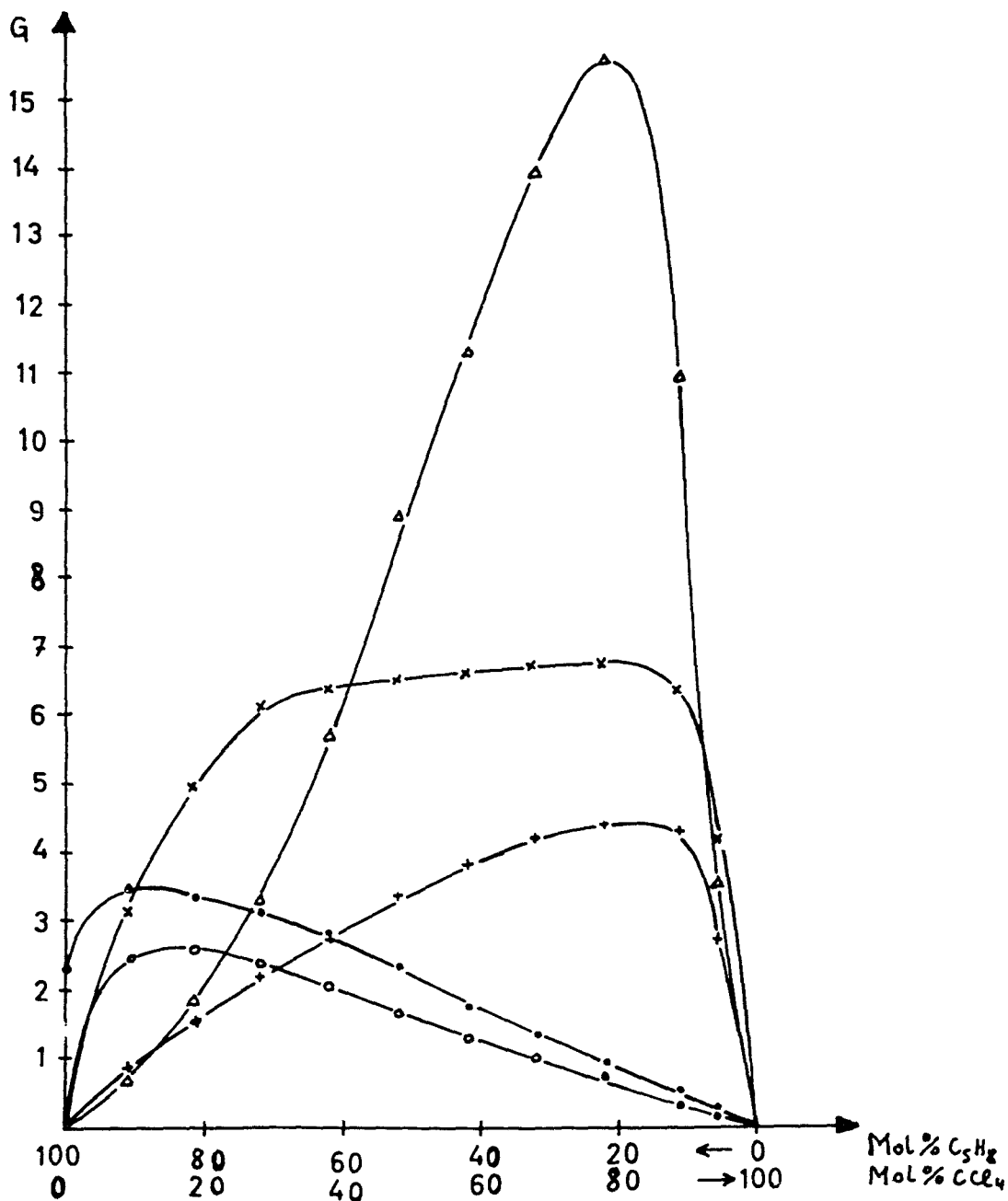
Dosis $\times 10^7$ r	C_5H_8 -Abnahme %	$G(-C_5H_8)$	CCl_4 -Abnahme %	$G(-CCl_4)$
0,65	3,5	28,3	2,7	21,8
1,20	7,1	30,6	5,5	23,6
1,73	10,8	32,6	8,2	24,7
2,39	14,3	31,0	9,7	21,0
3,46	23,0	34,2	15,3	22,8
5,32	32,2	31,2	20,9	20,3
6,42	41,9	33,6	28,3	22,8

Tab. 7: $C_5H_8 + CCl_4$ Dosis = const. = $4 \times 10^7 r$
 Dosisleistung: $6,3 \times 10^7 r/h$
 G-Werte für C_5H_9Cl , $C_5H_8Cl_2$, $C_5H_9CCl_3$, $C_5H_8CCl_3$ und $C_5H_7-C_5H_7$
 in Abhängigkeit vom Molverhältnis C_5H_8/CCl_4 .

C_5H_8 ml	CCl_4 ml	C_5H_8 Mol%	CCl_4 Mol%	$G_{C_5H_9Cl}$	$G_{C_5H_8Cl_2}$	$G_{C_5H_9CCl_3}$	$G_{C_5H_8CCl_3}$	$G_{C_5H_7-C_5H_7}$
10	0	100	0	0	0	0	0	2,39
9	1	90,8	9,2	2,48	0,86	3,11	0,75	3,55
8	2	81,4	18,6	2,59	1,53	4,96	1,84	3,42
7	3	71,8	28,2	2,36	2,18	6,12	3,31	3,19
6	4	62,1	37,9	2,07	2,72	6,35	5,69	2,77
5	5	52,2	47,8	1,65	3,36	6,47	8,90	2,38
4	6	42,2	57,8	1,29	3,81	6,58	11,30	1,81
3	7	32,0	68,0	1,01	4,22	6,69	13,93	1,38
2	8	21,4	78,6	0,75	4,41	6,72	15,52	0,99
1	9	10,8	89,2	0,32	4,30	6,32	10,92	0,58
0,5	9,5	5,5	94,5	0,22	2,72	4,16	3,53	0,27

Fig. 7: C_5H_8/CCl_4 Dosisleistung: $6,3 \times 10^5$ r/h
Dosis = const = 4×10^7 r

G-Werte für C_5H_9Cl (●), $C_5H_8Cl_2$ (+), $C_5H_7CCl_3$ (x), $ClC_5H_8CCl_3$ (Δ) und $C_5H_7-C_5H_7$ (●) in Abhängigkeit vom Molverhältnis.



3. γ -Radiolyse von Cyclohexen-Chloroform-Gemischen

Eine Lösung von 16,4 g (0,2 Mol) Cyclohexen und 47,8 g (0,4 Mol) Chloroform wurden in einer Ampulle (Volumen ca. 100 ml), die unter Vakuum (10^{-3} mm Hg) zugeschmolzen worden war, 80 Stunden mit einer Dosisleistung von $6,3 \times 10^5$ r/h bestrahlt. Das Chloroform wurde vor der Bestrahlung zweimal durch eine mit basischem Aluminiumoxyd gefüllte Säule getropft, um den Äthylalkohol möglichst weitgehend zu entfernen. Das für die Versuche verwandte Chloroform enthielt, wie durch gaschromatographische Analyse festgestellt wurde, noch 0,2 Vol.-% Äthanol. Aus dem nach der Bestrahlung gelb gefärbten Reaktionsgemisch wurde durch Destillation im Vakuum (Badtemperatur 30°C , 15 Torr) das nichtverbrauchte Chloroform und Cyclohexen abdestilliert. Zurückgewonnen wurden 55,6 g, die wie durch gaschromatographische Untersuchung festgestellt werden konnte, eine geringe Menge an Methylenchlorid enthielten. Eine Bestimmung der Ausbeute des durch Radiolyse gebildeten Methylenchlorids wurde nicht durchgeführt.

Durch weitere Destillation im Vakuum (5 Torr) wurden aus dem Rückstand 5,8 g einer farblosen Flüssigkeit mit dem Siedebereich $35-85^\circ\text{C}$ abdestilliert. Dieses Gemisch, das die wichtigsten Reaktionsprodukte enthielt, wurde weiter untersucht, während der als braunschwarze Masse zurückbleibende Rest (1,1 g) verworfen wurde.

3.1. Auftrennung und Identifizierung der Reaktionsprodukte

Bei der gaschromatischen Untersuchung (160°C) der oben gewonnenen 5,8 g zeigte sich, daß diese Fraktion im wesentlichen aus vier Substanzen bestand, von denen drei, aufgrund ihrer gleichen Retentionszeiten mit den bereits bei der Radiolyse von Cyclohexen-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen gefundenen Verbindungen Chlorcyclohexan, Trichlormethylcyclohexan und 2,2'-Dicyclohexenyl identisch zu sein schienen. Durch Vergleich der von diesen drei Substanzen, die durch gaschromatographische Abtrennung in reiner Form erhalten wurden, aufgenommenen IR-Spektren mit denen der oben angeführten Verbindungen, konnte ihre Identität nachgewiesen werden. Außerdem stimmten sowohl die Analysen als auch die Siedepunkte, Dichten usw. überein. Die vierte im Gaschromatogramm gefundene Substanz war dagegen eine bisher unbekannte Verbindung. Durch

fraktionierte Destillation (Kp. = 100-101°C/22 mm Hg) konnte sie aus dem obigen Gemisch mit einer Reinheit von ca. 90 % abgetrennt werden; die weitere Reinigung erfolgte durch präparative Gaschromatographie. Aufgrund der im folgenden angeführten Daten wurde sie als

Dichlormethylcyclohexan identifiziert:

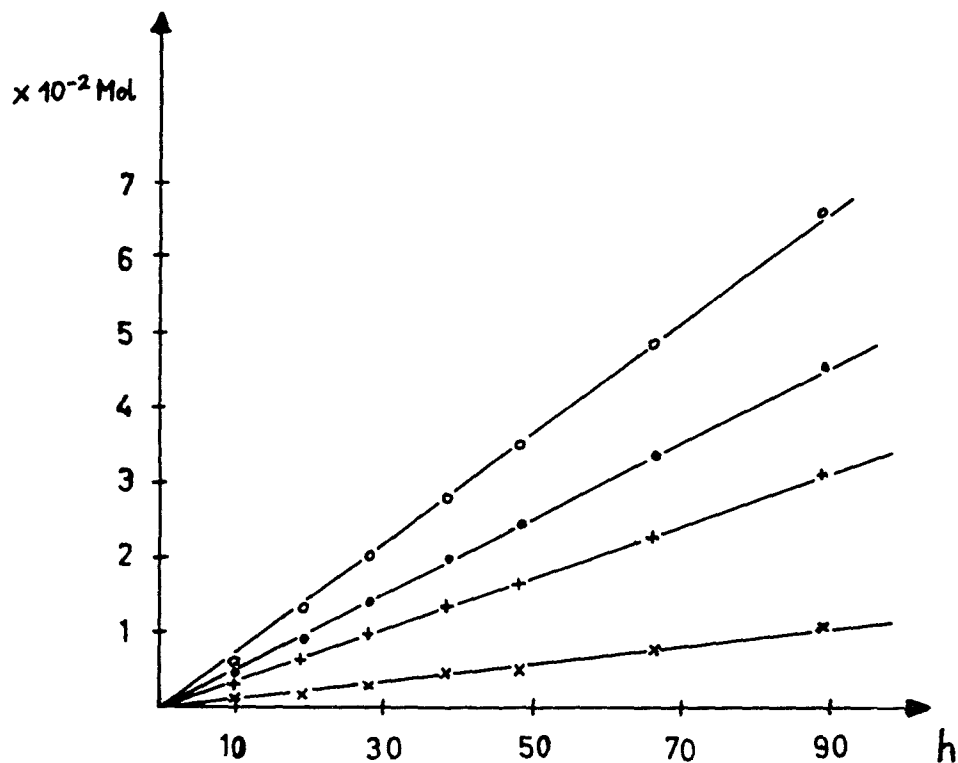
$C_7H_{12}Cl_2$	ber.:	C 50,32,	H 7,24,	Cl 42,44 %
	gef.:	C 50,20,	H 7,11,	Cl 42,65 %
Molgewicht,	gef.:	167	(theoretisch 167,07)	
Kp. ₇₆₀	=	201,5°C		
d^{20}	=	1,1432,	n^{25}	= 1,4886

3.2. G-Werte in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer und vom Molverhältnis der beiden Komponenten

Wie aus Fig. 8 und Tabelle 8 (Seite 53) zu ersehen ist, wurde für Dichlormethylcyclohexan bei 89-stündiger Bestrahlung (Dosisleistung $6,3 \times 10^5$ r/h) eine Ausbeute (bezogen auf Cyclohexan) von 3,09 % gefunden. Die G-Werte wurden in gleicher Weise wie bei den zuvor beschriebenen Versuchen ermittelt und zeigen, daß die Verbindungen mengenmäßig in folgender Reihenfolge entstehen: Chlorcyclohexan, 2,2'-Dicyclohexenyl, Dichlormethylcyclohexan und Trichlormethylcyclohexan. Die G-Werte und ihre Abhängigkeit von der Dosis sind aus Tabelle 9 (Seite 54) und Abb. 9 (Seite 55) zu erkennen.

Die bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Ausbeuten von der molaren Zusammensetzung der $C_6H_{10}-CHCl_3$ -Gemische gefundenen G-Werte gibt Tabelle 10 (Seite 56) wieder. Aus den in Abb. 10 (Seite 57) wiedergegebenen Kurven lassen sich die Ausbeuten der vier Radiolyseprodukte bei steigender $CHCl_3$ -Konzentration ablesen.

Fig. 8: $C_6H_{10}/CHCl_3$ Molverhältnis 1:1
 Ausbeuten (bezogen auf 1 Mol Cyclohexen) an $C_6H_{11}Cl$ (○),
 $C_6H_{11}CHCl_2$ (+), $C_6H_{11}CCl_3$ (x) und $C_6H_9-C_6H_9$ (●) in Abhängigkeit
 von der Bestrahlungszeit.
 (Dosisleistung: $6,3 \times 10^5$ r/h).



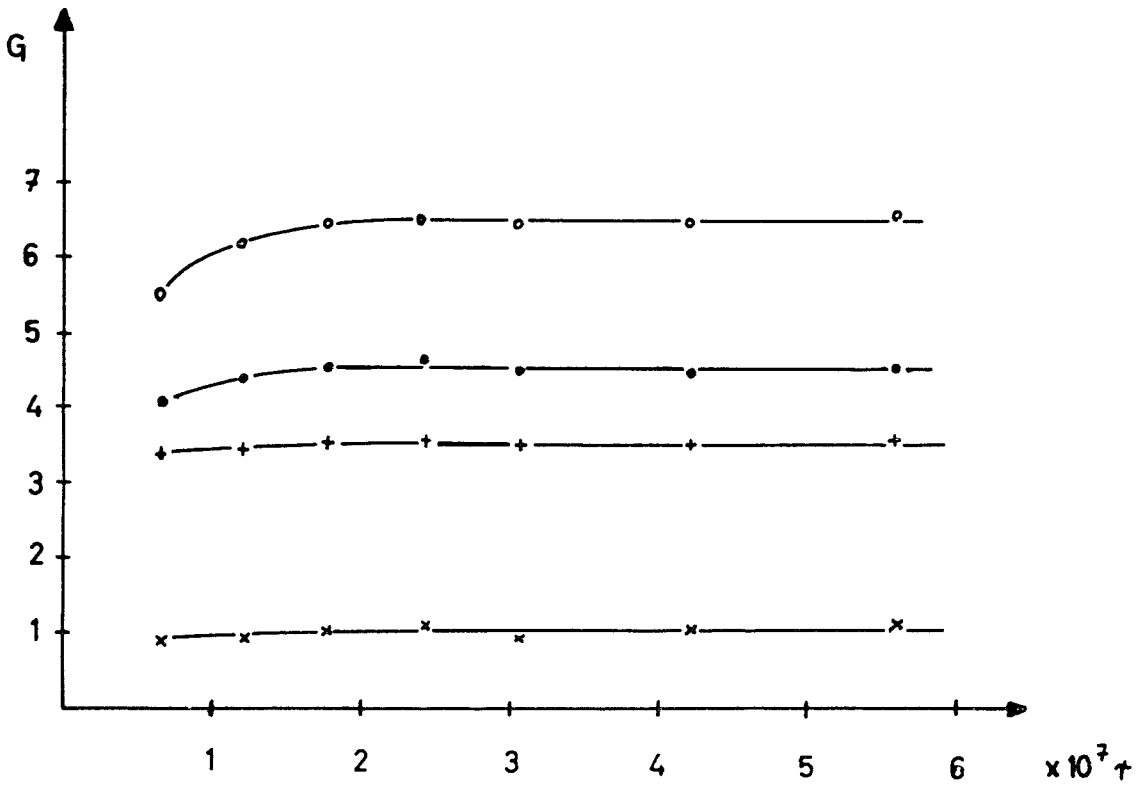
Tab. 8: Zu Fig. 8

Bestrahlungszeit h	$C_6H_{11}Cl$ $\times 10^{-2}$ Mol	$C_6H_{11}CHCl_2$ $\times 10^{-2}$ Mol	$C_6H_{11}CCl_3$ $\times 10^{-2}$ Mol	$C_6H_9-C_6H_9$ $\times 10^{-2}$ Mol
10	0,62	0,33	0,10	0,46
19	1,33	0,64	0,20	0,95
28	2,03	0,97	0,32	1,44
38,5	2,81	1,34	0,47	2,03
48,5	3,50	1,65	0,51	2,47
66,5	4,84	2,26	0,78	3,36
89	6,58	3,09	1,12	4,58

Tab. 9: $C_6H_{10} + CHCl_3$, 10 ml, Molverhältnis 1:1
 Ausbeute und G-Werte für $C_6H_{11}Cl$, $C_6H_{11}CHCl_2$, $C_6H_{11}CCl_3$, $C_6H_{11}CCl_3$ und $C_6H_9-C_6H_9$
 in Abhängigkeit von der Dosis. (Dosisleistung: $6,3 \times 10^5 r/h$).

Dosis $\times 10^7 r$	$C_6H_{11}Cl$ mg	$C_6H_{11}Cl$	$C_6H_{11}CHCl_2$ mg	$C_6H_{11}CHCl_2$	$C_6H_{11}CHCl_2$	$C_6H_{11}CCl_3$ mg	$C_6H_{11}CCl_3$	$C_6H_9-C_6H_9$ mg	$C_6H_9-C_6H_9$
0,64	40,4	5,47	30,6	3,38	11,4	0,88	41,4	4,09	
1,20	86,6	6,16	58,8	3,42	21,7	0,91	84,6	4,40	
1,77	133	6,42	89,4	3,53	35,4	1,01	129,2	4,56	
2,42	184	6,46	124	3,56	52,5	1,09	182	4,67	
3,05	229	6,40	152,5	3,48	56,1	0,92	221	4,50	
4,19	317	6,45	209	3,48	87,1	1,04	301	4,47	
5,61	431	6,55	285,5	3,54	124,3	1,11	410	4,55	
Mittl.G-Wert		6,45		3,50		1,01			4,52

Fig. 9: $C_6H_{10}/CHCl_3$ Molverhältnis 1:1
G-Werte für $C_6H_{11}Cl$ (●), $C_6H_{11}CHCl_2$ (+), $C_6H_{11}CCl_3$ (x) und
 $C_6H_9-C_6H_9$ (●) in Abhängigkeit von der Dosis.
(Dosisleistung: $6,3 \times 10^5$ r/h).

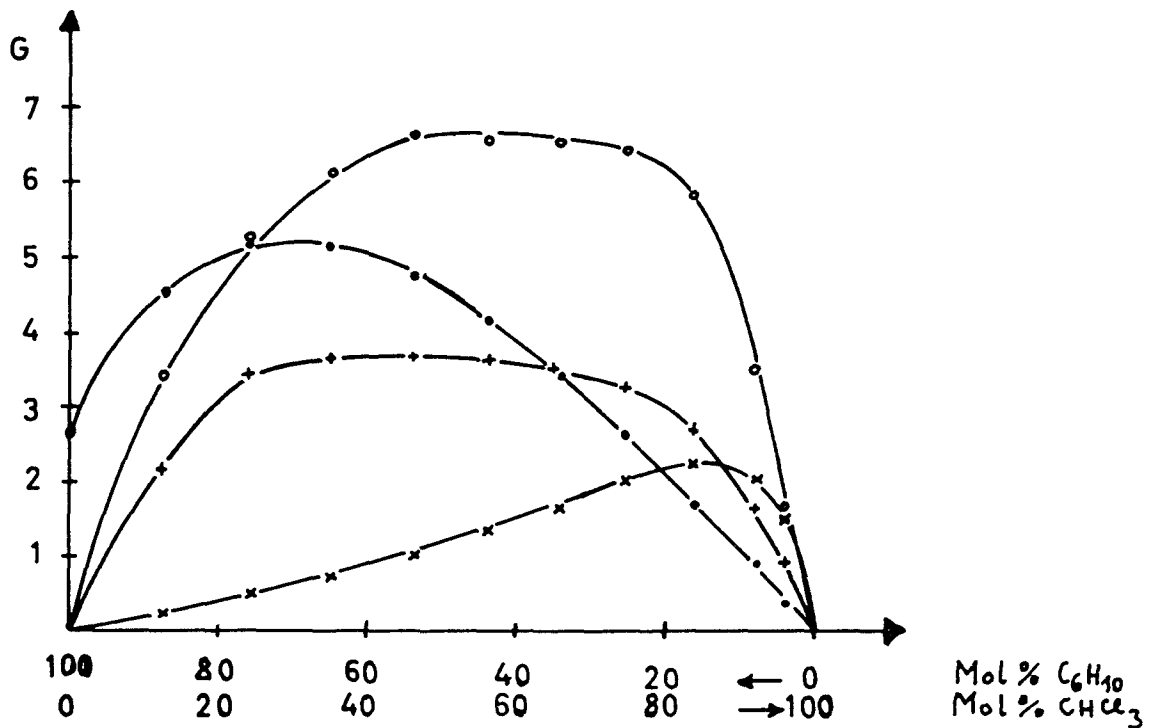


Tab. 10: $C_6H_{10} + CHCl_3$, Dosis = const. = 4×10^7 r (Dosisleistung: $6,3 \times 10^5$ r/h

G-Werte für $C_6H_{11}Cl$, $C_6H_{11}CHCl_2$, $C_6H_{11}CCl_3$, $C_6H_9-C_6H_9$ und $C_6H_9-C_6H_9$ in Abhängigkeit vom Molverhältnis $C_6H_{10}/CHCl_3$

C_6H_{10} ml	$CHCl_3$ ml	C_6H_{10} Mol %	$CHCl_3$ Mol %	$C_6H_{11}Cl$	$C_6H_{11}CHCl_2$	$C_6H_{11}CCl_3$	$C_6H_9-C_6H_9$
10	0	100	0	0	0	0	2,65
9	1	87,6	12,4	3,37	2,14	0,23	4,51
8	2	75,9	24,1	5,27	3,44	0,49	5,18
7	3	64,8	35,2	6,12	3,62	0,72	5,16
6	4	54,1	45,9	6,62	3,66	1,01	4,72
5	5	44,0	56,0	6,52	3,61	1,35	4,17
4	6	34,4	65,6	6,50	3,50	1,62	3,38
3	7	25,3	74,7	6,42	3,27	2,02	2,62
2	8	16,5	83,5	5,82	2,68	2,24	1,64
1	9	8,0	92,0	3,47	1,64	2,06	0,89
0,5	9,5	4,0	96,0	1,66	0,93	1,58	0,36

Fig. 10: $C_6H_{10}/CHCl_3$ Dosisleistung: $6,3 \times 10^5$ r/h
Dosis = const = 4×10^7 r
G-Werte für $C_6H_{11}Cl$ (●), $C_6H_{11}CHCl_2$ (+), $C_6H_{11}CCl_3$ (x) und
 $C_6H_9-C_6H_9$ (●) in Abhängigkeit vom Molverhältnis $C_6H_{10}/CHCl_3$.



4. γ -Radiolyse von Cyclohexen-Methylenchlorid-Gemischen

Bei der 80-stündigen Bestrahlung (Dosis $\sim 5 \times 10^7$ r) einer Mischung von 24,6 g (0,3 Mol) Cyclohexen und 51,0 g (0,6 Mol) Methylenchlorid entstand eine dunkelbraun gefärbte Lösung. Durch Destillation im Vakuum über eine kurze Kolonne wurden die leichtflüchtigen Anteile abgetrennt. Zurückgewonnen wurden 69,5 g, die im wesentlichen aus nichtverbrauchtem Methylenchlorid und Cyclohexen bestanden.

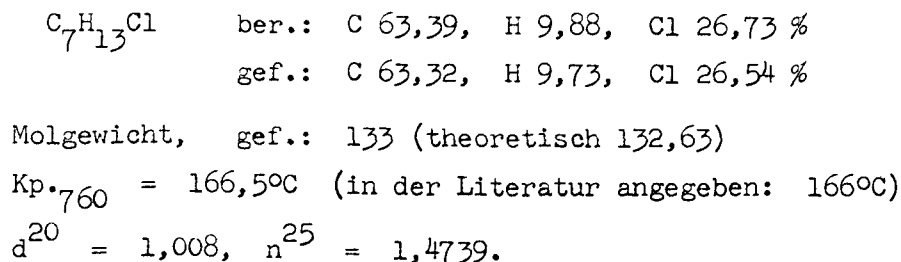
Aus dem braunschwarzen Rückstand ließen sich anschließend durch Destillation bei 5 Torr 3,4 g eines zur Hauptsache aus drei Substanzen bestehenden Gemisches abtrennen. Während die beiden ersten Substanzen bei 30-50°C/5 Torr übergangen, destillierte die dritte erst bei 80-85°C/5 Torr.

Auch bei dieser Reaktion blieb als Rückstand (insgesamt 1,9 g) eine braunschwarze zähe Masse zurück, die sich durch weitere Destillation nicht auftrennen ließ und über deren Zusammensetzung sich deshalb nichts aussagen läßt.

4.1. Auftrennung und Identifizierung der Reaktionsprodukte

Die gaschromatographische Untersuchung des oben abgetrennten Gemisches (3,4 g) der Radiolyseprodukte zeigte, daß zwei der drei Substanzen bereits bekannte, bei den Reaktionen des Cyclohexens mit Tetrachlorkohlenstoff sowie Chloroform gefundene Verbindungen waren. Nach der gaschromatographischen Reinigung wurden sie durch Vergleich der IR-Spektren als Chlorcyclohexan und 2,2'-Dicyclohexenyl identifiziert.

Die dritte Substanz erwies sich aufgrund der folgenden Untersuchungsergebnisse als Chlormethylcyclohexan:



Zwei weitere im Gaschromatogramm zwischen Chlormethylcyclohexan und 2,2'-Dicyclohexenyl erscheinende Substanzen ließen sich infolge ihrer geringen Menge nicht identifizieren.

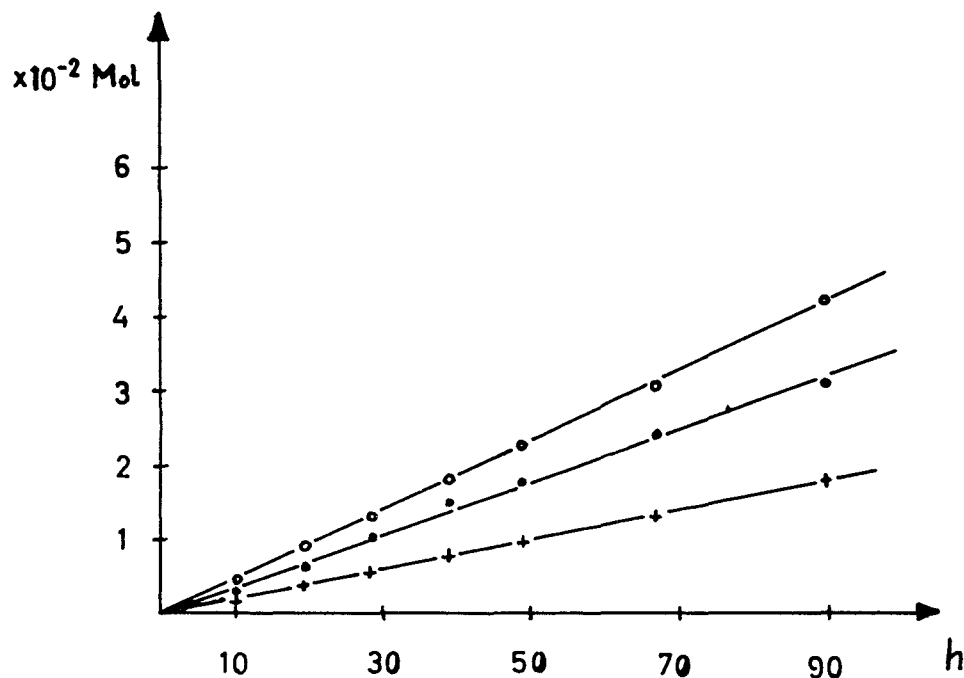
4.2. G-Werte in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer und vom Molverhältnis der beiden Komponenten

Obwohl die bei dieser Reaktion gefundene gesamte Menge an Radiolyseprodukten gering war und sich alle drei Verbindungen auf anderem Wege besser darstellen lassen, wurden auch in diesem Fall, um Vergleiche mit den vorausgegangenen Reaktionen zu ziehen, die Ausbeuten und G-Werte der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer und vom Molverhältnis gemessen. Die Durchführung der Messungen geschah in gleicher Weise wie oben bereits ausführlich beschrieben.

Abb. 11 und Tabelle 11 (Seite 60) geben die Ausbeuten (in %, bezogen auf Cyclohexen) an, die für die drei Substanzen mit zunehmender Bestrahlungsdauer gefunden wurden. In Tabelle 12 (Seite 61) sind die daraus berechneten G-Werte angeführt und Fig. 12 (Seite 62) veranschaulicht die Abhängigkeit der G-Werte von der Dosis.

Die in Fig. 13 (Seite 63) wiedergegebene Änderung der G-Werte mit zunehmender CH_2Cl_2 -Konzentration ergibt sich auch aus Tabelle 13 (Seite 64).

Fig. 11: C_6H_{10}/CH_2Cl_2 Molverhältnis 1:1
 Ausbeuten (bezogen auf 1 Mol Cyclohexen) an $C_6H_{11}Cl$ (○),
 $C_6H_{11}CH_2Cl$ (+) und $C_6H_9-C_6H_9$ (●) in Abhängigkeit von der
 Bestrahlungszeit.
 (Dosisleistung: $6,3 \times 10^5$ r/h).



Tab. 11: Zu Fig. 11

Bestrahlungszeit h	$C_6H_{11}Cl$ x 10 ⁻² Mol	$C_6H_{11}CH_2Cl$ x 10 ⁻² Mol	$C_6H_9-C_6H_9$ x 10 ⁻² Mol
10	0,45	0,19	0,34
19	0,91	0,36	0,65
28	1,32	0,53	1,05
38,5	1,82	0,76	1,51
48,5	2,25	0,91	1,77
66,5	3,03	1,26	2,43
89	4,17	1,76	3,06

Tab. 12: $C_6H_{10} + CH_2Cl_2$, 10 ml, Molverhältnis 1:1
 Ausbeuten und G-Werte für $C_6H_{11}Cl$, $C_6H_{11}CH_2Cl$ und $C_6H_9-C_6H_9$
 in Abhängigkeit von der Dosis. (Dosisleistung: $6,3 \times 10^5 r/h$).

Dosis $\times 10^7 r$	$C_6H_{11}Cl$ mg	$G_{C_6H_{11}Cl}$	$C_6H_{11}CH_2Cl$ mg	$G_{C_6H_{11}CH_2Cl}$	$C_6H_9-C_6H_9$ (mg)	$G_{C_6H_9-C_6H_9}$
0,64	32,5	4,74	15,1	1,97	33,6	3,57
1,20	65,0	4,99	29,1	2,00	66,8	3,74
1,77	95,2	4,95	42,6	1,99	100,6	3,82
2,42	131	4,96	61,0	2,06	142,5	3,94
3,05	162	4,86	73,6	1,98	178,2	3,91
4,19	221	4,84	101	1,97	244	3,90
5,61	299	4,90	141	2,06	309	3,70
Mittl.G-Wert		4,91		2,00		3,84

Fig. 12: $C_{6H_{10}}/CH_2Cl_2$ Molverhältnis 1:1
G-Werte für $C_{6H_{11}}Cl$ (○), $C_{6H_{11}}CH_2Cl$ (✦) und $C_6H_9-C_6H_9$ (●)
in Abhängigkeit von der Dosis.
(Dosisleistung: $6,3 \times 10^5$ r/h).

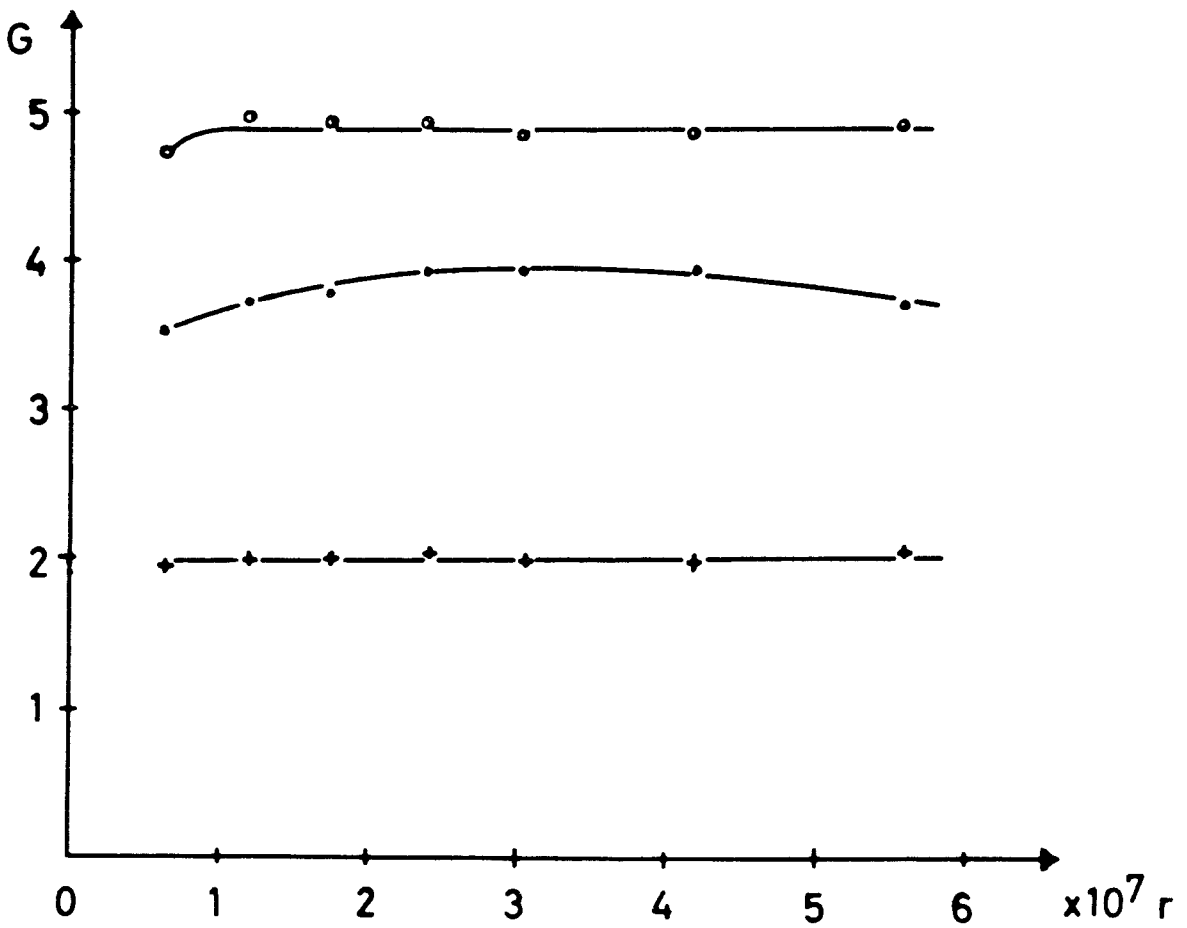
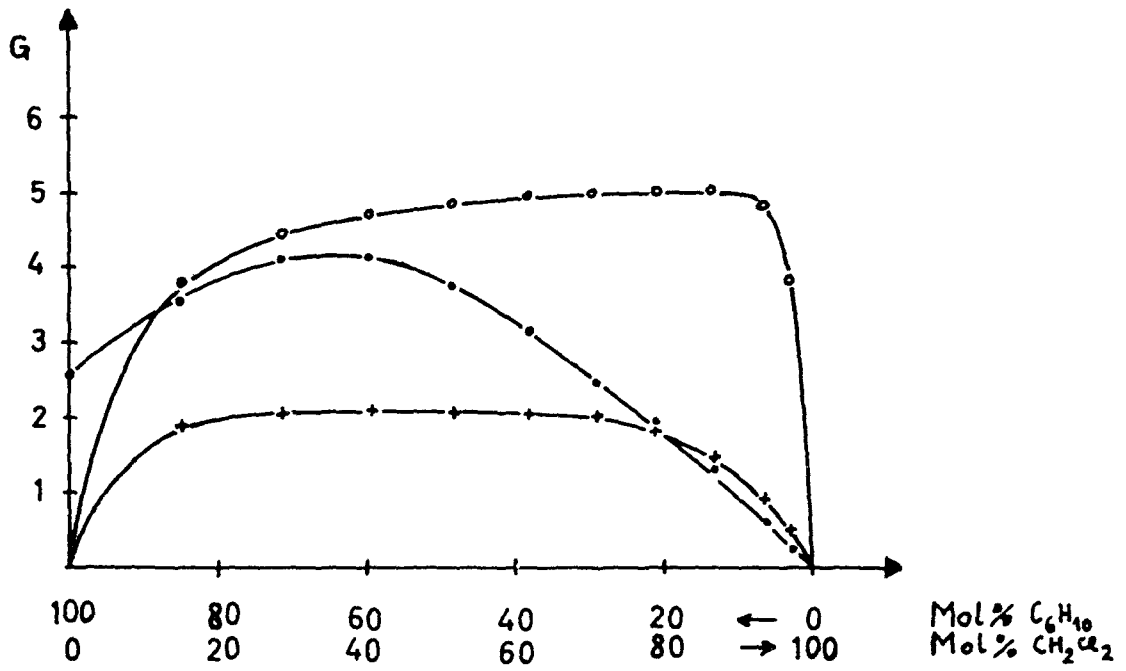


Fig. 13: C_6H_{10}/CH_2Cl_2 Dosisleistung: $6,3 \times 10^5$ r/h
Dosis = const = 4×10^7 r
G-Werte für $C_6H_{11}Cl$ (●), $C_6H_{11}CH_2Cl$ (+) und $C_6H_9 - C_6H_9$ (•)
in Abhängigkeit vom Molverhältnis C_6H_{10}/CH_2Cl_2 .



Tab. 13: $C_6H_{10} + CH_2Cl_2$ Dosis = const. = 4×10^7 r Dosisleistung: $6,3 \times 10^5$ r/h
 G-Werte für $C_6H_{11}Cl$, $C_6H_{11}CH_2Cl$ und $C_6H_9-C_6H_9$
 in Abhängigkeit vom Molverhältnis C_6H_{10}/CH_2Cl_2

C_6H_{10} ml	CH_2Cl_2 ml	C_6H_{10} Mol %	CH_2Cl_2 Mol %	$G_{C_6H_{11}Cl}$	$G_{C_6H_{11}CH_2Cl}$	$G_{C_6H_9-C_6H_9}$
10	0	100	0	0	0	2,59
9	1	85	15	3,82	1,89	3,54
8	2	71,5	28,5	4,45	2,07	4,08
7	3	59,4	40,6	4,72	2,08	4,13
6	4	48,5	51,5	4,86	2,07	3,73
5	5	38,5	61,5	4,94	2,03	3,13
4	6	29,5	70,5	4,96	2,02	2,44
3	7	21,2	78,8	5,00	1,82	1,93
2	8	13,5	86,5	5,03	1,46	1,29
1	9	6,5	93,5	4,83	0,92	0,54
0,5	9,5	3,2	96,8	3,78	0,47	0,18

5. γ -Radiolyse von Cyclopenten-Chloroform- und Cyclopenten-Methylenchlorid-Gemischen

Die Bestrahlung einer Mischung von 20,4 g (0,3 Mol) Cyclopenten und 71,7 g (0,6 Mol) Chloroform mit einer Dosis von 5×10^7 r führte zu einer grün-schwarzen Lösung, aus der, nach dem Abdestillieren des unverbrauchten Cyclopentens und Chloroforms, 5,8 g einer gelben Flüssigkeit mit dem Siedebereich 22-80°C/5 Torr abgetrennt wurden.

Von den bei der gaschromatographischen Untersuchung gefundenen sechs Radiolyseprodukten konnten die drei wichtigsten identifiziert werden. Die Komponente mit dem höchsten Siedepunkt ($Kp_{760} = 195^\circ\text{C}$) erwies sich nach gaschromatographischer Reinigung und Vergleich ihres IR-Spektrums als identisch mit dem bereits bei der Radiolyse von $\text{C}_5\text{H}_8\text{-CCl}_4$ -Gemischen gefundenen Trichlor-methylcyclopentan.

Als Hauptfraktion wurde ein Gemisch von zwei Substanzen mit fast gleichen Siedepunkten gefunden, das sich auch gaschromatographisch nicht auftrennen ließ. Um beide Substanzen voneinander zu trennen, wurde das Gemisch in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Kühlung (5-10°C) solange mit Brom versetzt, bis kein Brom mehr verbraucht wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und anschließend eine farblose Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 58-60°C/5 Torr abdestilliert, während im Destillationskolben ein kristalliner Rückstand blieb.

Für die flüssige Substanz wurde nach gaschromatographischer Reinigung bei 130°C die Summenformel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ gefunden:

ber.: C 47,08, H 6,58, Cl 46,35 %

gef.: C 47,18, H 6,68, Cl 46,14 %

Molgewicht gef.: 153 (theoretisch 153,04)

$Kp_{760} = 176,5^\circ\text{C}$.

Der kristalline Rückstand wurde aus Äthanol umkristallisiert und durch Analyse und Schmelzpunktvergleich als das bereits erwähnte 2,3,2',3',-Tetrabrom-dicyclopentyl identifiziert.

Dichlormethylcyclopentan, eine bisher unbekannte Verbindung, entsteht demnach neben Trichlormethylcyclopentan und 2,2'-Dicyclopentenyl, was zeigt, daß die Radiolyse von Cyclopenten-Chloroform-Gemischen zu analogen Reaktionsprodukten führt, wie sie auch bei der Bestrahlung von Cyclohexen-Chloroform-Lösungen gefunden wurden.

Auf eine weitere Untersuchung dieser Reaktion mußte, da exakte Ausbeutebestimmungen wegen der nicht einwandfreien gaschromatographischen Auftrennung der Gemische unmöglich waren, verzichtet werden.

Aus demselben Grunde wurde auch die Radiolyse von Cyclopenten-Methylenchlorid-Gemischen nur qualitativ untersucht. Aus dem nach der Bestrahlung von 20,4 g (0,3 Mol) Cyclopenten und 51,0 g (0,6 Mol) Methylenchlorid und anschließender Abtrennung des nicht umgesetzten Cyclopentens und Methylenchlorids zurückbleibenden braunschwarzen Rückstand ließen sich durch Destillation im Vakuum 3,4 g (Kp. = 22-70°C/5 Torr) eines Öls abtrennen, das wie die gaschromatographische Untersuchung zeigte, ein Gemisch von sechs Substanzen darstellte. Durch wiederholte gaschromatographische Reinigung (130°C, Säulenfüllung: 10 Gew.-% Siliconfett DC 200 auf Chromosorb) ließen sich auch hier die drei mengenmäßig am meisten entstandenen Substanzen in reiner Form isolieren.

Zwei von ihnen waren, wie sich durch Vergleich der IR-Spektren zeigen ließ, mit den bereits bei der Radiolyse von $C_5H_8-CCl_4$ -Gemischen gefundenen Chlorcyclopentan und 2,2'-Dicyclopentenyl identisch. Die dritte Substanz (Kp.₇₆₀ = 139,8°C) wurde aufgrund der Analyse als Chlormethylcyclopentan identifiziert:

$C_6H_{11}Cl$	ber.:	C 60,76,	H 9,35,	Cl 29,89 %
	gef.:	C 60,71,	H 9,28,	Cl 29,96 %

Auch diese drei Verbindungen stimmen mit den analogen, bei der Radiolyse von $C_6H_{10}-CH_2Cl_2$ -Gemischen gefundenen Cyclohexanverbindungen überein.

6. γ -Radiolyse von $^{14}\text{CCl}_4\text{-C}_6\text{H}_{10}$ - und $^{14}\text{CCl}_4\text{-C}_5\text{H}_8$ -Gemischen

Die im folgenden beschriebenen Versuche zur Darstellung ^{14}C -markierter Trichlormethylcycloalkane wurden in gleicher Weise wie die vorausgegangenen durchgeführt.

Je 10 ml eines äquimolaren Gemisches von Cyclohexen bzw. Cyclopenten und $^{14}\text{CCl}_4$ wurden in Ampullen (Volumen ca. 15 ml) mit einer Dosisleistung von $6,3 \times 10^5 \text{ r/h}$ 64 Stunden in der γ -Quelle bestrahlt. Die Gemische wurden vor der Bestrahlung durch mehrmaliges Auspumpen weitgehend von Luftsauerstoff befreit und die Ampullen unter Vakuum (10^{-3} mm Hg) zugeschmolzen. Nach der Bestrahlung wurden die Ampullen drei Tage im Dunkeln stehen gelassen und anschließend der Inhalt in eine Destillationsapparatur gegeben. Durch Destillation im Vakuum über eine kurze Kolonne (Badtemperatur bis 30°C , Vakuum bis 15 Torr) wurden das nichtungesetzte Cyclohexen (bzw. Cyclopenten) und $^{14}\text{CCl}_4$ in eine mit Aceton-Trockeneis gekühlte Vorlage destilliert. Nach Wechseln der Vorlage wurde das Gemisch der Radiolyseprodukte bei 5 Torr zusammen abdestilliert. Die Auftrennung dieses Gemisches erfolgte gaschromatographisch, ebenso die Ermittlung seiner Zusammensetzung, die durch Vergleich mit einem Gemisch bekannter Zusammensetzung und Ausmessung der Flächen durchgeführt wurde.

6.1. Synthese von Trichlormethyl- ^{14}C -cyclohexan

Die Bestrahlung von 4,26 g (51,8 mMol) C_6H_{10} und 7,97 g (51,8 mMol) $^{14}\text{CCl}_4$ (spezifische Aktivität: $2,05 \mu\text{Ci/mMol}$, gesamte, eingesetzte Aktivität: $106,2 \mu\text{Ci}$) ergab nach Abtrennung des nichtverbrauchten Cyclohexens und Tetrachlorkohlenstoffs (zurückgewonnen: 8,00 ml) insgesamt 1,105 ml der Radiolyseprodukte. An einer präparativen Säule (Länge 3 m, Innendurchmesser 16 mm, Säulenfüllung 10 Gew.-% Siliconfett DC 200 auf Chromosorb, Temperatur 160°C , Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases 240 ml He/min) wurde dieses Gemisch gaschromatographisch aufgetrennt und die einzelnen Substanzen isoliert. Die Ausmessung des Gaschromatogramms (Fig. 14, Seite 68) ergab folgende Zusammensetzung des Gemisches:

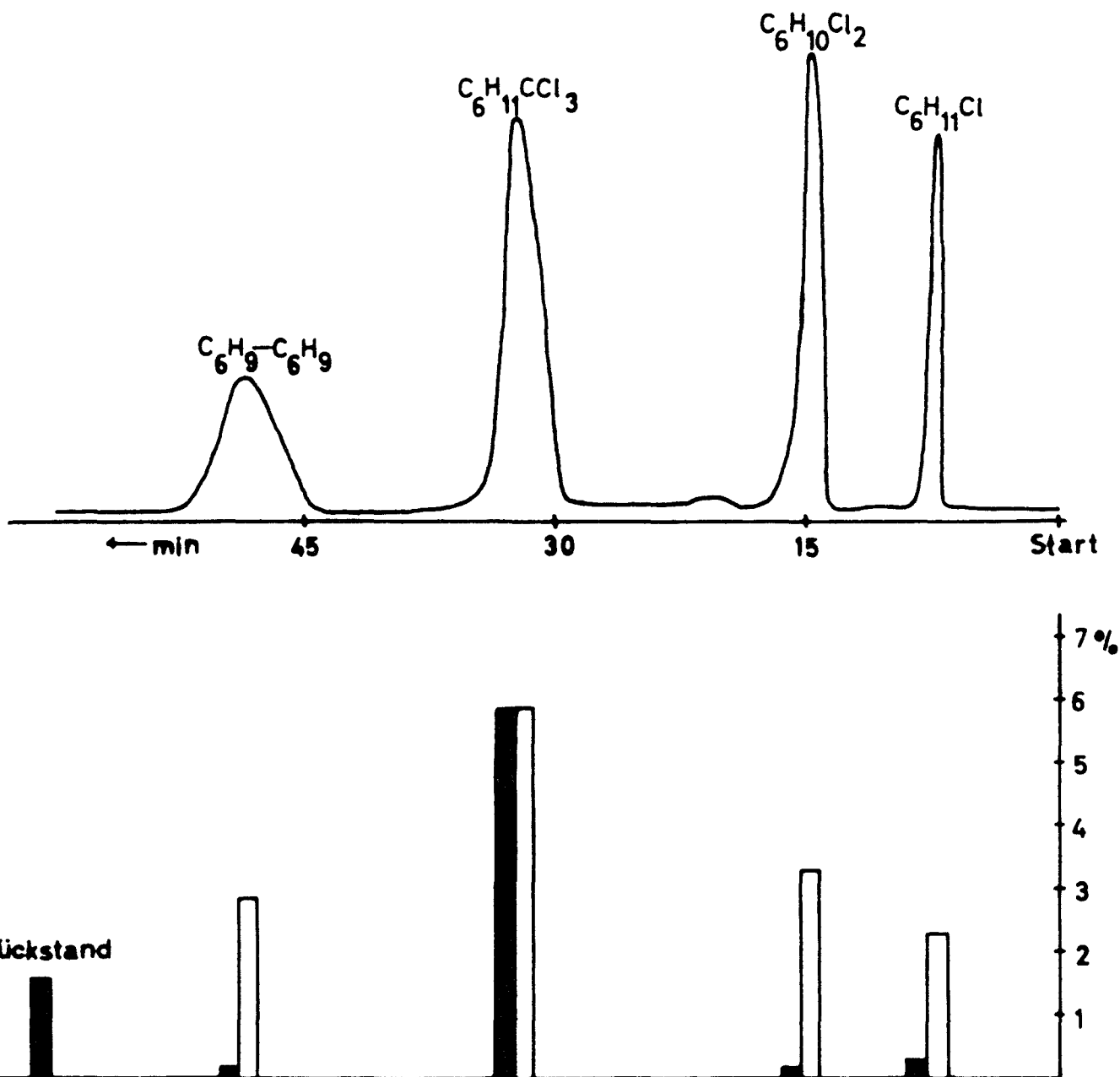
142 mg Chlorcyclohexan,
262 mg 1,2-Dichlorcyclohexan,
618 mg Trichlormethylcyclohexan,
und 242 mg 2,2'-Dicyclohexenyl. Als Rückstand blieben
249,3mg eines dickflüssigen gelben Öls.

Fig. 14: Bestrahlung von $C_6H_{10} + {}^{14}CCl_4$ (Molverhältnis 1:1).

Gaschromatogramm des entstandenen Substanzgemisches nach Abtrennung des C_6H_{10} und CCl_4 .

Das darunter abgebildete Diagramm gibt die Ausbeuten (in %) der einzelnen Substanzen an (weiße Rechtecke) sowie den Anteil (schwarze Rechtecke) der in den Substanzen gefundenen ${}^{14}C$ -Aktivität (in %).

(Weitere Angaben zur Abbildung siehe im Text).



Die Aktivitätsmessungen erfolgten in einem Flüssigkeits-Scintillations-Zähler, wobei je 10 µl der farblosen Flüssigkeiten in 10 ml vorgelegter Absorptionslösung gelöst und nach Zugabe von 10 ml Scintillationslösung gemessen wurden. Der Wirkungsgrad des Scintillations-Zählers für C-14 betrug 54,1 %.

Die Absorptionslösung bestand aus 120 ml frisch destilliertem Mono-äthanolamin, das mit wasserfreiem Methanol auf 1 Liter aufgefüllt worden war. Die Scintillationslösung hatte folgende Zusammensetzung:

4 g 2,5-Diphenyloxazol (DPO) und 0,1 g 1,4-Bis-[2-(5-phenyloxazolyl)-benzol] (POPOP) wurden mit reinem Toluol auf 1 Liter aufgefüllt und zur vollständigen Lösung einige Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt.

Zur Messung der Aktivität im Rückstand wurde eine bekannte Menge des gelben Öls (5,184 mg) auf einen Streifen Filterpapier gebracht und durch Verbrennung in einer Sauerstoffatmosphäre in $^{14}\text{CO}_2$ übergeführt, das in 10 ml vorgelegter Absorptionslösung aufgefangen und nach Zugabe der Scintillationslösung wie die übrigen Proben gemessen wurde.

Die Aktivitätsmessungen führten zu folgenden Ergebnissen:

- a) Im zurückgewonnenen $\text{C}_6\text{H}_{10} + ^{14}\text{CCl}_4$ (8,00 ml) wurden 96,8 µCi (= 91,2 % der eingesetzten Aktivität) wiedergefunden. Hierin ist auch der Anteil an gebildetem $^{14}\text{CHCl}_3$ enthalten, dessen Abtrennung und gesonderte Ausmessung nicht möglich war.
- | | | |
|------------------------------------|------------|----------------------|
| b) 142 mg Chlorcyclohexan | enthielten | 0,29 µCi (= 0,275 %) |
| c) 262 mg 1,2-Dichlorcyclohexan | enthielten | 0,20 µCi (= 0,188 %) |
| d) 618 mg Trichlormethylcyclohexan | " | 6,22 µCi (= 5,86 %) |
| e) 242 mg 2,2'-Dicyclohexenyl | " | 0,21 µCi (= 0,198 %) |
| f) 249,3 mg Rückstand | " | 1,73 µCi (= 1,63 %). |
| g) Der Aktivitätsverlust | betrug | 0,75 µCi (= 0,7 %). |

Das in Fig. 14 (Seite 68) wiedergegebene Diagramm erlaubt einen Vergleich zwischen chemischer Ausbeute und Aktivitätsausbeute der einzelnen Verbindungen. Im Fall des Trichlormethylcyclohexans stimmt die chemische Ausbeute von 5,91 % mit der radiochemischen von 5,86 % gut überein (spezifische Aktivität des $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CCl}_3$: 2,03 µCi/mMol), während die durchschnittliche Aktivität von 0,2 % (der eingesetzten) in den anderen Verbindungen im wesentlichen auf Verunreinigungen zurückzuführen ist. Nach erneuter gaschromatographischer Reinigung

wurden im Chlorcyclohexan, 1,2-Dichlorcyclohexan und 2,2'-Dicyclohexenyl nur noch ca. 0,1 % der Aktivität gefunden und bei nochmals wiederholter Reinigung nahm dieser Wert weiter ab. Im Gegensatz dazu blieb die spezifische Aktivität des Trichlormethylcyclohexans auch nach mehrmaliger Reinigung konstant.

Der im Rückstand gefundene relativ hohe Aktivitätsanteil von 1,63 % deutet auf die Bildung weiterer ^{14}C -markierter Substanzen hin, deren Isolierung und Identifizierung jedoch aus den schon genannten Gründen nicht möglich war.

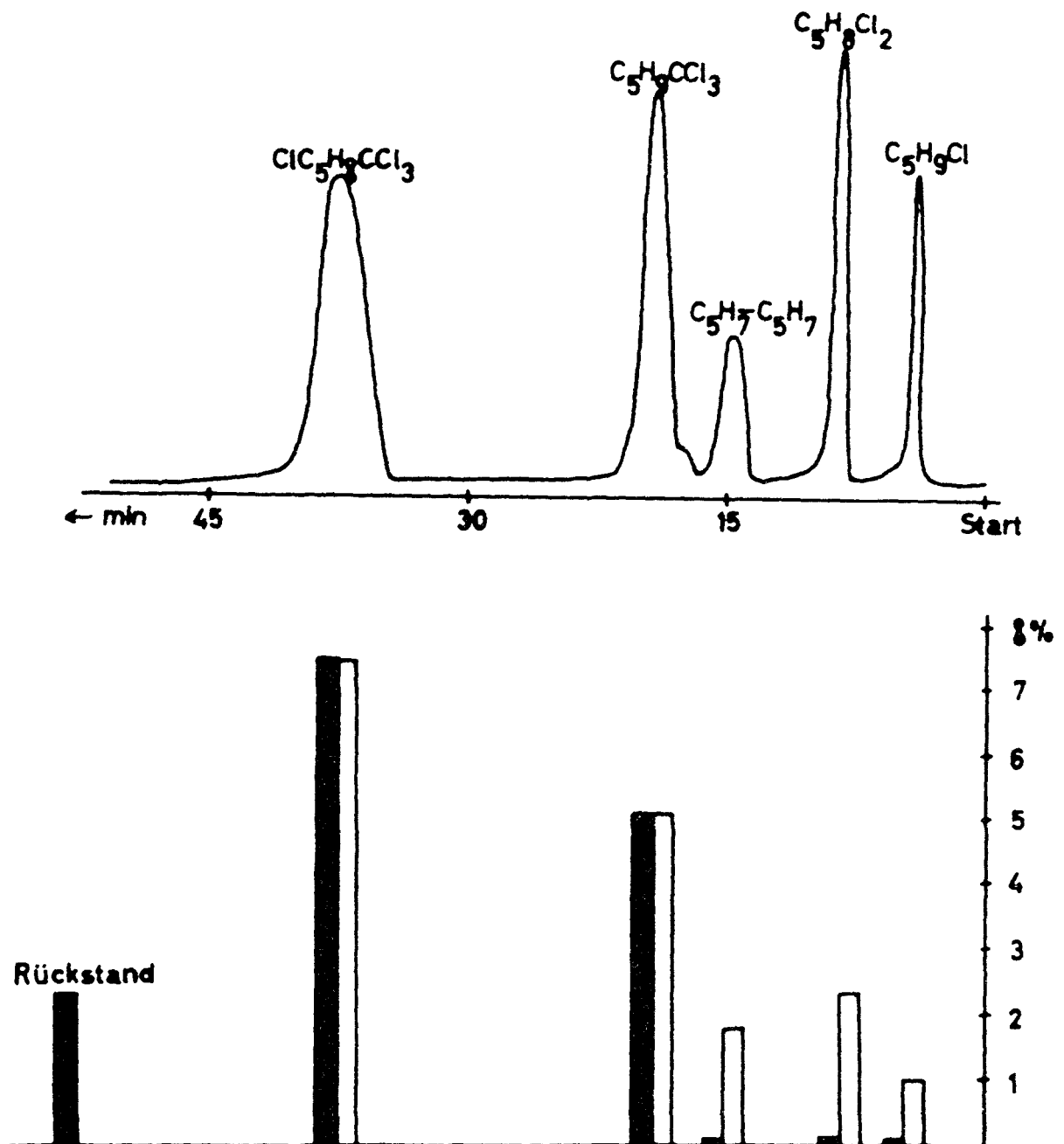
Die nachstehenden Ergebnisse eines Parallelversuches stimmen mit denen des obigen Versuchs gut überein:

a)	7,68 ml	$\text{C}_6\text{H}_{10} + ^{14}\text{CCl}_4$	zurückgewonnen,	94,3 μCi	=	88,8 %
b)	96 mg	Chlorcyclohexan		0,276 μCi	=	0,259 %
c)	248 mg	1,2-Dichlorcyclohexan		0,194 μCi	=	0,183 %
d)	631 mg	Trichlormethylcyclohexan		6,43 μCi	=	6,06 %
	(631 mg	entsprechen einer chemischen Ausbeute von				6,04 %
		spezifische Aktivität: 2,05 $\mu\text{Ci}/\text{mMol}$)				
e)	230 mg	2,2'-Dicyclohexenyl		0,203 μCi	=	0,191 %
f)	289,5 mg	Rückstand		1,736 μCi	=	1,635 %
g)	Aktivitätsverlust: 3,06 μCi von insgesamt eingesetzten 106,2 μCi					(= 2,88%)

6.2. Synthese von Trichlormethyl- ^{14}C -cyclopentan und 1-Chlor-2-trichlormethyl- ^{14}C -cyclopentan

Die Bestrahlung, Auftrennung und Aktivitätsmessung der C_5H_8 - $^{14}\text{CCl}_4$ -Gemische erfolgte in gleicher Weise wie die der C_6H_{10} - $^{14}\text{CCl}_4$ -Gemische. Abb. 15 (S. 71) zeigt das Gaschromatogramm der bei dieser Reaktion entstehenden Substanzen sowie die gefundenen chemischen und Aktivitätsausbeuten im Vergleich zueinander. Auch hier stimmen beim Trichlormethylcyclopentan und 1-Chlor-2-trichlormethylcyclopentan beide Ausbeuten überein, während in den übrigen Substanzen nur geringe Aktivitäten (nach zweimaliger Abtrennung im Durchschnitt 0,1 %) gefunden wurden. Der im nichtdestillierbaren Rückstand festgestellte Aktivitätsanteil von 2,3 % deutet auch hier auf die Bildung weiterer ^{14}C -markierter Verbindungen hin.

Fig. 15! Bestrahlung von $C_5H_8 + {}^{14}CCl_4$ (Molverhältnis 1:1).
 Gaschromatogramm des entstandenen Substanzgemisches nach Abtrennung
 des C_5H_8 und CCl_4 .
 Das Diagramm gibt die Ausbeuten (in %) der einzelnen Substanzen an
 (weiße Rechtecke) sowie den Anteil (schwarze Rechtecke) der in den
 Substanzen gefundenen ${}^{14}C$ -Aktivität (in %).
 (Weitere Angaben zur Abbildung in obiger Versuchsbeschreibung).



Aus einem Gemisch von 3,53 g (51,8 mMol) Cyclopentan und 7,97 g (51,8 mMol) $^{14}\text{CCl}_4$ (spezifische Aktivität: 2,05 $\mu\text{Ci}/\text{mMol}$) wurden nach der Bestrahlung folgende Mengen an Radiolyseprodukten abgetrennt:

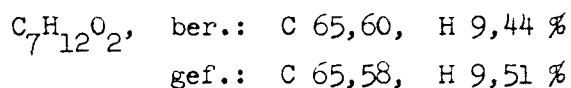
a)	Zurückgewonnenes $\text{C}_5\text{H}_8 + ^{14}\text{CCl}_4$:	7,71 ml,	82,6 μCi	=	77,8 %
b)	Chlorcyclopentan	58,7 mg,	0,083 μCi	=	0,078 %
c)	1,2-Dichlorcyclopentan	170,4 mg,	0,119 μCi	=	0,112 %
d)	2,2'-Dicyclopentenyl	123,3 mg,	0,123 μCi	=	0,116 %
e)	Trichlormethylcyclopentan	491 mg,	5,37 μCi	=	5,06 %
	(491 mg entsprechen einer chemischen Ausbeute von 5,05 %, spezifische Aktivität: 2,05 $\mu\text{Ci}/\text{mMol}$).				
f)	1-Chlor-2-trichlormethylcyclopentan	856 mg,	8,02 μCi	=	7,55 %
	(856 mg entsprechen einer chemischen Ausbeute von 7,44 %, spezifische Aktivität: 2,08 $\mu\text{Ci}/\text{mMol}$).				
g)	Rückstand	358,1 mg	2,44 μCi	=	2,30 %
h)	Aktivitätsverlust:	7,44 μCi von insgesamt eingesetzten 106,2 μCi (= 7,0 %)			

Die in einem Parallelversuch gefundenen Ergebnisse stimmten mit den obigen praktisch überein.

7. Einige chemische Umsetzungen der neu dargestellten Verbindungen

1) Hydrolyse des Trichlormethylcyclohexans:

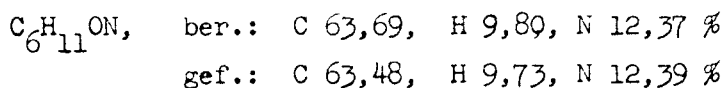
1,005 g (5 mMol) $C_6H_{11}CCl_3$ wurden mit 15 ml 70 %iger Schwefelsäure zwei Stunden unter Rühren auf $100^\circ C$ erhitzt. Unter Chlorwasserstoff-Entwicklung färbte sich die Mischung sehr rasch dunkelbraun. Nach Abkühlen und Verdünnen mit Eiswasser wurde das Gemisch mit Äther ausgeschüttelt, die abgetrennte Ätherphase anschließend mit 2n- Na_2CO_3 -Lösung behandelt, diese mit verdünnter Schwefelsäure wieder angesäuert und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde über $CaCl_2$ getrocknet und der Äther abgezogen. Zurück blieben 123 mg (19,3 %) Cyclohexancarbonsäure, die nach Abkühlung auskristallisierten. Fp = $30^\circ C$ (in der Literatur angegeben Fp = $30-31^\circ C$).



Durch Zugabe von $SOCl_2$ wurde die Cyclohexancarbonsäure in ihr Säurechlorid übergeführt und aus diesem mit konz. Ammoniak das Säureamid, $C_6H_{11}CONH_2$, dargestellt. Fp = $184-85^\circ C$. Der Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe zeigte keine Depression.

2) Hydrolyse des Trichlormethylcyclopentans:

1,491 g (8 mMol) $C_5H_9CCl_3$ wurden mit 10 ml 70 %iger Schwefelsäure versetzt und unter Rühren drei Stunden bei $80^\circ C-90^\circ C$ gehalten. Das braunschwarze Gemisch wurde in der gleichen Weise aufgearbeitet, wie bei der Hydrolyse des Trichlormethylcyclohexans bereits beschrieben. Nach Abdestillieren des Äthers bleiben 96,7 mg (10,7 %) einer fast farblosen Flüssigkeit zurück, die durch Überführung in ihr Säureamid als Cyclopentancarbonsäure identifiziert wurde. Schmelzpunkt des Säureamids nach Umkristallisation aus Wasser: Fp = $178^\circ C$. Der Mischschmelzpunkt mit einer bekannten Probe war gleichfalls $178-79^\circ C$.



3) Reduktion des Trichlormethylcyclohexans mit LiAlH_4

Zu einer Suspension von 0,15 g LiAlH_4 in 25 ml absolutem Äther wurden 1,005 g (5 mmol) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CCl}_3$ zugegeben und das Gemisch sechs Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach Zersetzung des überschüssigen LiAlH_4 durch Wasser wurde die Ätherphase getrocknet (über Na_2SO_4) und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum (25 Torr) destilliert, $K_p = 90-94^\circ\text{C}$, 627 mg.

Die gaschromatographische Untersuchung zeigte, daß es ein Gemisch von drei Substanzen war. Die drei Verbindungen wurden gaschromatographisch getrennt und aufgrund ihrer IR-Spektren als folgende Substanzen identifiziert:

1. Chlormethylcyclohexan (83 mg),
2. Dichlormethylcyclohexan (204 mg), und
3. die Ausgangssubstanz (Trichlormethylcyclohexan 340 mg).

Methylcyclohexan konnte nicht nachgewiesen werden.

Statt des Äthers wurde bei einer Wiederholung dieses Versuches Tetrahydrofuran als Lösungsmittel verwandt, wodurch die Reaktionstemperatur von 40 auf 80°C gesteigert werden konnte. Es entstanden, auch mengenmäßig, dieselben Substanzen wie in ätherischer Lösung und eine Reduktion bis zum Methylcyclohexan wurde auch hier nicht beobachtet.

8. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Durch γ -Radiolyse von Cycloalken-Chlorkohlenwasserstoff-Gemischen konnte eine Reihe bisher unbekannter Verbindungen auf einfachem Wege in präparativem Maßstab dargestellt werden.

In Cyclohexen-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen entstand als Hauptprodukt Trichlormethylcyclohexan, während in Cyclopenten-Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen zwei bisher unbekannte Substanzen, Trichlormethylcyclopentan und 1-Chlor-2-trichlormethylcyclopentan, in größerer Menge gebildet wurden.

Durch Verwendung von ^{14}C -markiertem Tetrachlorkohlenstoff wurden die in der Methylgruppe markierten Verbindungen (Trichlormethylcyclohexan und -cyclopentan sowie 1-Chlor-2-trichlormethylcyclopentan) erstmals auch in markierter Form hergestellt.

Die Radiolyse von Cyclohexen-Chloroform- und Cyclopenten-Chloroform-Gemischen eröffnet einen Weg zur Darstellung von Dichlormethylcyclohexan und -cyclopentan, die bisher auf andere Weise nicht dargestellt werden konnten.

Bei der gleichfalls untersuchten Radiolyse von Cyclohexen-Methylenchlorid und Cyclopenten-Methylenchlorid-Gemischen wurde die Bildung von Chlormethylcyclohexan bzw. -cyclopentan festgestellt. Beide Verbindungen entstehen jedoch in geringer Menge, so daß sich, da sie auf anderem Weg gut zugänglich sind, diese Methode zu ihrer präparativen Darstellung wenig eignet.

Die in allen untersuchten Systemen gefundenen wichtigsten Radiolyseprodukte wurden identifiziert und ihre G-Werte in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer und der Zusammensetzung der Gemische gemessen.

C. Literaturverzeichnis

- 1) M.S.Kharasch, E.V.Jensen, W.H.Urry
J.Am.Chem.Soc. 69, 1100 (1947)
- 2) R.M.Joyce, W.E.Hanford, J.Harmon
J.Am.Chem.Soc. 70, 2529 (1948)
- 3) J.Harmon, T.A.Ford, W.E.Hanford, R.M.Joyce
J.Am.Chem.Soc. 72, 2213 (1950)
- 4) E.C.Kooyman, E.Farenhorst,
Rec.trav.chim. 70, 867 (1951)
- 5) M.S.Kharasch, H.N.Friedlander
J.Org.Chem. 14, 239 (1949)
- 6) M.S.Kharasch, M.Sage
J.Org.Chem. 14, 537 (1949)
- 7) S.Israelashvili, J.Shabatay
J.Chem.Soc. 1951, 3261
- 8) C.Walling,
"Free Radicals in Solution" pp 247-72, Verlag J.Wiley, New York, 1957
- 9) E.J.Heiba, L.C.Anderson
J.Am.Chem.Soc. 79, 4940 (1957)
- 10) C.S.Hsia Chen, R.F.Stamm
J.Org.Chem. 28, 1580 (1963)
- 11) C.S.Hsia Chen, E.F.Hosterman
J.Org.Chem. 28, 1585 (1963)
- 12) F.W.Mellows, M.Burton
J.Phys.Chem. 66, 2164 (1962)
- 13) M.Hatada, J.Takezaki, K.Hirota
Bull.chem.Soc.Japan 37, 166 (1964)
- 14) G.A.Razuvaev
Zh.Obschch.Khim. 31, 4057 (1961)
- 15) Y.S.Kim
Report AERI-C/R-1 (1963)
- 16) P.Günther, H.D.v.d.Horst, G.Cronheim
Z.Elektrochem.ang.phys.Chem. 34, 616 (1928)
- 17) A.Henglein, E.Heckel, Y.Ojima
Ber.d.Bunsen-Gesellschaft 67, 988 (1963)
- 18) J.A.Stone, P.J.Dyne
Canad.J.Chem. 42, 669, (1964)
- 19) C.N.Turton
2nd United Nations Intern.Conference on the peaceful uses
of Atomic Energy 20, 91 (1958)
- 20) F.Cacace, A.Guarino, E.Possagno
Gaz.chim.ital. 89, 1837 (1959)
- 21) F.Cacace, G.Ciranni, E.Possagno
Annali di Chimica 50, 920 (1960)

- 22) F.Cacace, A.Guarino
Nature 186, 632 (1960)
- 23) F.Hoffmann, P.Damm
Chem.Zentralblatt I, 2342 (1926)
- 24) C.F.Koelsch, S.M.McElvain
J.Am.Chem.Soc. 52, 1164 (1930)
- 25) N.Turkiewicz
Chem.Berichte 72, 1060 (1939)
- 26) W.Schöniger
Mikrochim.Acta 1955 123
- 27) F.Kalberer, J.Rutschmann
Helvet.Chim.Acta 44, 1956 (1961)