Zur γ -Radiolyse des *o*- und *m*-Dichlorbenzols

Von J. WENDENBURG

Aus dem Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Berlin-Wannsee

(Z. Naturforschg. 19 b, 187—191 [1964]; eingegangen am 27. August 1963)

Hydrogen chloride, chlorobenzene, various isomers of trichlorobenzene as well as different oligomers were found to be formed in the γ -radiolysis of liquid *o*- and *m*-dichlorobenzene. The results are explained in terms of a mechanism which had earlier been developed for the radiation chemistry of chlorobenzene. The oligomers of chain lengths larger than two could be separated in the case of *o*-dichlorobenzene and roughly be fractionated. Chain lengths of more than 4 were found to be present. Iodine inhibits the formation of the oligomers.

In the case of 1,2,4-trichlorobenzene Hydrogenchloride, the various isomers of dichlorobenzene and tetrachlorobenzene were formed and a product of presumable higher molecular weight could be separated by methanol.

Wegen des Auftretens zahlreicher Produkte, welche teils über freie Radikale, teils über ionische Reaktionen oder Prozesse, bei denen angeregte Molekeln beteiligt sind, gebildet werden, läßt sich ein vollständiges Schema der Radiolyse organischer Verbindungen nur dann aufstellen, wenn es sich um relativ einfach gebaute Molekeln handelt. Zum Beispiel gelang es — wie bereits mitgeteilt¹ —, sämtliche Reaktionsprodukte aus der γ -Radiolyse des Chlorobenzols quantitativ zu bestimmen und hieraus einen Mechanismus der Strahlensersetzung abzuleiten. Aber bereits bei den etwas komplizierter gebauten, höher chlorierten Benzolen, wie *o*- und *m*-Dichlorbenzol, begegnet man experimentellen Schwierigkeiten in der Bestimmung der zahlreichen hochsiedenden Reaktionsprodukte. Aus den Ausbeuten der niedermolekularen Produkte, z. B. des Chlorwasserstoffs, Chlorbenzols, der verschiedenen isomeren Trichlorbenzole und der summarischen Ausbeute höher siedender Verbindungen läßt sich immerhin so viel Information über das Verhalten jener Stoffe gegen ionisierende Strahlung erhalten, daß ein Vergleich mit der Radiolyse des Chlorbenzols gerechtfertigt erscheint. Wir stellen daher im folgenden kein vollständiges Reaktionsschema für die Zersetzung der höherchlorierten Benzole durch γ -Strahlen auf, sondern beschränken uns auf die Diskussion des allgemeinen Verlaufs der Reaktion, indem auf Analogien und Unterschiede im Vergleich zur γ -Radiolyse des Chlorbenzols hingewiesen wird. Aus bestrahltem *o*-Dichlorbenzol läßt sich ein langkettiges Oligomeres mit Hilfe von Methanol ausfällen, dessen Eigenschaften mit denen des aus Chlorbenzol

erhaltenen verglichen werden. *m*-Dichlorbenzol lieferte dagegen kein methanolunlösliches, hochmolekulares Produkt.

Experimentelles

Die Präparierung der Proben zur γ -Bestrahlung, die Bestimmung des entwickelten Chlorwasserstoffs und die Gaschromatographie verschiedener Produkte wurden bereits früher beschrieben¹. Zur summarischen Bestimmung der höhersiedenden Produkte wurde die bestrahlte Probe unter Vakuum bei 50 °C eingedampft, bis praktisch alle bis zur C₆-Serie gehörigen Stoffe abgezogen waren. Der Rückstand, der gewogen wurde, enthält C₁₂-Verbindungen verschiedenen Chlorgehalts sowie schwerere Substanzen.

Diese höhermolekularen Stoffe wurden im Falle des *o*-Dichlorbenzols nach zwei Methoden abgetrennt. Da bei den γ -Bestrahlungen nur kleine Einsätze (bis 50 g) gemacht wurden, wurden die höheren Oligomeren nur summarisch abgetrennt, indem die bestrahlte Probe in die 5–6-fache Menge Methanol gegossen wurde. Die Oligomeren fielen, wenn die Dosis klein war, flockig aus; bei höheren Dosen wurden nur ölige Abscheidungen erhalten. Die Abtrennung geschah durch Filtration oder Dekantieren. Um größere Mengen der Oligomeren zu gewinnen, wurden 500 cm³ (ca. 650 g) *o*-Dichlorbenzol mit intensiven Elektronenstrahlen eines Van de Graaff-Generators behandelt (1,5 MeV; 200 μ A; 10 min bis 2 Stdn.). Die Probe wurde dann auf 30 bis 50% ihres Volumens eingengt und mit der dreifachen Menge Methanol versetzt. Die flockige bzw. ölige Abscheidung wurde anschließend in Äther gelöst und durch folgende Methode grob in zwei Anteile fraktioniert: Bei Zusatz von Methanol entstand ein flockiger, gelblich-brauner Niederschlag, der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde anschließend mit Wasser versetzt, wobei ein Öl ausfiel. Wenn man dieses in Aceton löste und mit Wasser wieder ausfällte, wurde eine flockige Fällung erreicht. Bemerkenswert ist, daß die absorbierte Dosisleistung in der Bestrahlungszone bei den Elektronenbestrahlungen viel höher war als bei den γ -Bestrahlungen. Während der Elektronenbestrahlung strömte

¹ J. WENDENBURG u. A. HENGLEIN, Z. Naturforschg. 17 b, 590 [1962].

Argon langsam durch das *o*-Dichlorbenzol, wodurch der entwickelte Chlorwasserstoff teilweise laufend aus der Flüssigkeit entfernt wurde. Die Produkte aus den beiden Bestrahlungsarten sind daher nur mit Vorbehalt miteinander vergleichbar.

Abb. 1. Die Konzentration verschiedener Radiolyse-Produkte des *o*-Dichlorbenzols in Abhängigkeit von der Dosis.

Abb. 2. Die Konzentration verschiedener Radiolyse-Produkte des *m*-Dichlorbenzols in Abhängigkeit von der Dosis.

Nach der Vakuumtrocknung der ausgefällten Oligomeren bei 50 °C wurden ihre Elementarzusammensetzung, ihr Schmelzpunkt und ihr Mol.-Gew. bestimmt. Zur letzteren Bestimmung wurde die Gefrierpunktniedrigung in Benzol angewandt. Ferner wurden Verseifungsversuche durchgeführt, indem 0,5 g Oligomeres in 40 cm³ Benzol gelöst und mit 5 cm³ 2-n. alkoholischer KOH erhitzt wurden. Die überschüssige Lauge wurde mit *n*/10-HCl zurücktitriert. Zum Vergleich wurde *o*-Dichlorbenzol unter denselben Bedingungen verseift.

Die strahlenchemischen Ausbeuten

In Abb. 1 und 2 wird die Konzentration verschiedener Radiolyse-Produkte des *o*- und *m*-Dichlorbenzols in Abhängigkeit von der absorbierten Dosis gezeigt. Die Ausbeute des Chlorwasserstoffs nimmt mit steigender Dosis rasch ab und erreicht im Falle der *m*-Verbindung oberhalb einiger 10⁸ rad einen Grenzwert, während die Abnahme der Ausbeute beim *o*-Dichlorbenzol weniger ausgeprägt ist. Offenbar wird der gebildete Chlorwasserstoff durch andere Radiolyse-Produkte nach deren Anreicherung bei höheren Dosen immer mehr abgefangen, bis sich letztlich ein Gleichgewicht zwischen den Geschwindigkeiten der Bildung und des Verbrauchs einstellt. Auf Grund der früher gemachten Erfahrungen¹ erscheint es wahrscheinlich, daß der Chlorwasserstoff sich an olefinische Doppelbindungen in den gebildeten Oligomeren anlagert.

Beim Vergleich der in Tab. 1 angegebenen 100 eV-Ausbeuten mit der Radiolyse des Chlorbenzols¹ fällt auf, daß Chlorwasserstoff und die Oligomeren in den Dichlorbenzolen rascher erzeugt werden. Dasselbe gilt für die Bildung der verschiedenen Isomeren des Trichlorbenzols, die zusammen mit etwa dreimal größerer Ausbeute erscheinen als die isomeren Dichlorbenzole in Chlorbenzol. Als häufigstes Isomer tritt das 1.2.4-Trichlorbenzol auf; seine Häufigkeit ist größer, als auf Grund eines statistischen Angriffs der verschiedenen Positionen des C₆-Rings der Dichlorbenzole durch Cl-Atome zu erwarten wäre. Jedenfalls treten nur die Isomeren des Trichlorbenzols auf, die durch einfache Substitution eines H-Atoms durch ein Cl-Atom in den Ausgangsstoffen gebildet werden; z. B. wird 1.3.5-Trichlorbenzol nicht aus *o*-Dichlorbenzol gebildet. Die einzige Verbindung, welche im Vergleich zur Radiolyse des Chlorbenzols mit geringerer Ausbeute erzeugt wird, ist das um ein Chlor-Atom ärmere Benzolderivat, d. h. Chlorbenzol; Benzol wurde aus Chlor-

benzol mit $G=2,4$ gebildet. Bei Anwesenheit von Jod während der Bestrahlung wurden die Trichlorbenzole teils mit derselben Geschwindigkeit, teils sogar etwas rascher gebildet, während die Ausbeute des Chlorbenzols herabgesetzt wurde und die des mit Methanol ausfällbaren Oligomeren praktisch auf Null sank. Denselben Verhältnissen begegnete man bei der Bildung der jeweils um ein Cl-Atom ärmeren Verbindungen aus Chlorbenzol¹. Aus *o*-Dichlorbenzol wird 1,2-Chlorjodbenzol mit $G=1,8$ und aus *m*-Dichlorbenzol wird 1,3-Dichlorjodbenzol mit $G=2,6$ in Gegenwart von Jod gebildet; dies bestätigt die Auffassung, wonach der primäre Schritt der Radiolyse im wesentlichen in der Abspaltung eines Chloratoms besteht.

Zusammenfassend läßt sich aus den Daten nach Tab. 1 der Schluß ziehen, daß die Dichlorbenzole empfindlicher gegen γ -Strahlung sind als Chlorbenzol. Die verschiedenen Produkte werden etwa mit denselben relativen Häufigkeiten wie aus Chlorbenzol gebildet, wenn man Produkte miteinander vergleicht, welche im Falle der Dichlorbenzole ein Chloratom mehr enthalten als im Falle der γ -Radiolyse des Chlorbenzols. Dies weist darauf hin, daß die Strahlensersetzung nach einem ähnlichen Mechanismus erfolgt, indem primär die Aufspaltung einer C–Cl-Bindung geschieht und sich die Fragmente anschließend mit intakten Molekeln weiter umsetzen.

Die der C_{12} -Serie angehörenden Produkte konnten, wie oben erwähnt, nicht einzeln bestimmt werden. Die 100 eV-Ausbeute der C_{12} -Produkte zusammen beträgt etwa die Hälfte des G -Werts des Rückstands für *o*-Dichlorbenzol nach Tab. 1. Dies ließ sich abschätzen aus den Banden, die bei der gaschromatographischen Analyse im Siedepunktsbereich der C_{12} -Verbindungen verschiedenen Chlorgehalts beobachtet wurden.

Produkt *	aus <i>ortho</i> -Dichlorbenzol	aus <i>meta</i> -Dichlorbenzol
Chlorwasserstoff	3,8	4,3
Chlorbenzol	0,8	1,6
1,2,3-Trichlorbenzol	0,2	0,06
1,2,4-Trichlorbenzol	0,4	0,2
1,3,5-Trichlorbenzol	—	0,02
Rückstand (C_{12} - und höhere Oligomere) **	7,5	5,2

Tab. 1. 100 eV-Ausbeuten verschiedener Radiolyse-Produkte aus *o*- und *m*-Dichlorbenzol. * Anfangsausbeute bei kleiner Dosis. ** Diese G -Werte bedeuten die Zahl der Dichlorbenzol-Molekeln, welche pro 100 eV zur Bildung der Oligomeren verbraucht wurden.

Die Oligomeren aus *o*-Dichlorbenzol

Vor der Diskussion der in Tab. 2 und 3 beschriebenen Eigenschaften der Oligomeren aus *o*-Dichlorbenzol sei kurz an die entsprechenden Verhältnisse beim Chlorbenzol erinnert: Chlorbenzol liefert unter der Einwirkung von γ -Strahlung Oligomere, die einen größeren Chlor- und Wasserstoffgehalt als das Ausgangsmaterial besitzen und deren Kettenlänge hauptsächlich gleich 4,0 ist. Die zunächst gebildeten Oligomeren besitzen teilweise hydrierte Benzolringe, welche begierig Chlorwasserstoff anlagern, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der Entwicklung und dem Verbrauch von HCl einstellt.

Nach Tab. 2 fällt der integrale G -Wert der mit Methanol ausfällbaren Produkte mit steigender γ -Strahlendosis. Der Sauerstoffgehalt der Produkte ist gering; das weist darauf hin, daß sie wenig labile Doppelbindungen enthalten, die nachträglich mit dem Sauerstoff der Luft zu reagieren vermögen. Der Index m des Wasserstoffs in der Summenformel ($C_6H_mCl_n$) ist nur wenig kleiner als im *o*-Dichlorbenzol und fällt mit der Dosis schwach ab. Der Index n des Chlors beträgt etwa 2,0 und überschreitet diesen Wert etwas bei höheren Dosen. Die Grundeinheit des Oligomeren besitzt daher im Durchschnitt dieselbe elementare Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial. Wenn das Oligomere Chlorwasserstoff genau so begierig aufnimmt wie das aus Chlorbenzol gebildete, sollte der Index n einem Wert von 3,0 zustreben. Dieser Wert wird aber bei weitem nicht erreicht; die geringere Fähigkeit zur HCl-Anlagerung erklärt auch die an Hand von Abb. 1 beschriebene Zunahme der Chlorwasserstoff-Konzentration bei hohen Dosen, die kaum einem Grenzwert zustrebt. Wahrscheinlich beruht die geringe Tendenz zur HCl-Anlagerung darauf, daß ja das Ausgangsmaterial bereits mehr Chloratome pro Grundeinheit enthält und die Anlagerung immer langsamer wird, je mehr Chloratome pro C_6 -Ring vorhanden sind.

Die Mol.-Gew. nach Tab. 2 und 3 wurden in Benzol-Lösung gemessen. Durch Division (nach einer Korrektur für den Sauerstoffgehalt der Proben) mit dem Mol.-Gew. der Grundeinheit, deren Formel sich aus der Elementaranalyse ergibt, wurden die in den Tabellen angeführten Kettenlängen errechnet. Die Kettenlängen nach Tab. 2 sind deutlich größer als 4, die Kettenlänge des aus Chlorbenzol erhaltenen Oligomeren.

Dosis [rad]	G^*	Kon- sistenz	elementare Zusammensetzung [%]						Mol.- Gew.	Ketten- länge x
			C	H	Cl	O	m	n		
$0,99 \cdot 10^7$	5,4	flockig								
$2,0 \cdot 10^7$	3,2		50,70	2,78	46,09	0,43	3,94	1,87	710	5,7
$2,64 \cdot 10^7$	2,7		49,20	2,43	48,42	—	3,56	2,02	920	6,8
$2,68 \cdot 10^7$	2,5									
$4,29 \cdot 10^7$	2,1	ölig	49,07	2,53	47,11	1,29	3,70	1,98	780	5,7
$5,28 \cdot 10^7$	3,1		48,43	2,38	46,84	2,35	3,54	1,97	800	5,8
$8,74 \cdot 10^7$	3,0									
$8,89 \cdot 10^7$	2,6		47,31	2,49	50,01	0,19	3,79	2,18	870	6,2
$1,76 \cdot 10^8$	2,3								620	
$3,52 \cdot 10^8$	2,1		45,25	2,18	51,79	0,78	3,47	2,36	590	4,0

Tab. 2. 100 eV-Ausbeuten, elementare Zusammensetzung, Mol.-Gew. und Kettenlänge der durch γ -Strahlung aus *o*-Dichlorbenzol erhaltenen Oligomeren ($C_6H_mCl_n$)_x. * Korrigiert für die Löslichkeit des ausgefällten Produkts (0,6 g/100 cm³) einer Mischung 1 : 4 von *o*-Dichlorbenzol und Methanol. Die öligen Produkte enthielten 2–10% *o*-Dichlorbenzol, das gaschromatographisch bestimmt wurde; die Ausbeute wurde dementsprechend korrigiert.

Dosis [rad]	mit Methanol ausgefällte Fraktion I								mit Wasser ausgefällte Fraktion II							
	C [%]	H [%]	Cl [%]	O [%]	m	n	Mol.- Gew.	Ketten- länge x	C [%]	H [%]	Cl [%]	O [%]	m	n	Mol.- Gew.	Ketten- länge x
$2,77 \cdot 10^7$	49,34	2,92	40,29	7,45	4,26	1,68			48,12	2,69	42,03	7,16	4,02	1,79		
$8,30 \cdot 10^7$	50,94	2,69	44,59	1,78	3,80	1,82			50,66	2,86	45,44	1,04	4,06	1,85		
$1,66 \cdot 10^8$	51,18	2,77	43,84	2,21	3,90	1,76	800	6,2	50,02	2,75	40,57	6,66	3,94	1,66	870	6,5
$3,32 \cdot 10^8$	52,96	2,72	41,06	3,26	3,70	1,60	1060	8,4	52,02	2,80	35,40	9,78	3,88	1,40	680	5,2
	48,98	2,59	28,84	19,59	3,81	1,22	1300	10	49,01	2,77	48,13	0,09	4,06	2,03	550	4,0
	48,39	2,47	44,66	4,48	3,69	1,90	900	6,5	47,48	2,65	46,53	3,34	4,02	2,02	620	4,4

Tab. 3. Elementare Zusammensetzung, Mol.-Gew. und Kettenlänge der aus *o*-Dichlorbenzol durch intensive Elektronenstrahlen erhaltenen Oligomeren.

Zwischen dem durch γ -Strahlen und durch energiereiche Elektronen erzeugten Oligomeren bestehen gewisse Unterschiede, wie ein Vergleich von Tab. 2 mit Tab. 3 lehrt. Sowohl in der mit Methanol ausfällbaren Fraktion I als auch der mit Wasser gefällten Fraktion II nehmen m und n langsam mit der Dosis ab bzw. zu (Tab. 3). Der Chlorgehalt ist aber geringer als bei den Proben nach Tab. 2; erst bei recht hohen Dosen enthält das Oligomere so viele Chloratome pro C_6 -Ring wie die Ausgangssubstanz. Ferner zeichnen sich die durch Elektroneneinwirkung erhaltenen Produkte durch hohen Sauerstoffgehalt aus; offenbar enthalten diese Stoffe noch zahlreiche reaktionsfähige olefinische Doppelbindungen. Sowohl der geringe Chlorgehalt als auch der stärker ungesättigte Charakter lassen sich darauf zurückführen, daß bei den Elektronenbestrahlungen der Chlorwasserstoff laufend aus dem System gespült wurde. Die Schmelzpunkte der in Fraktion I enthaltenen Oligomere betrugen 218 bis 249 °C, die der in Fraktion II 123 bis 208 °C; je höher der Chlor-

gehalt, desto niedriger war im allgemeinen der Schmelzpunkt, was die ölige Konsistenz der Proben nach Tab. 2 erklärt. Die Kettenlänge der Oligomeren in Fraktion I war meist etwas größer als in Fraktion II in Tab. 3.

Die Tabelle zeigt ebenfalls, daß Kettenlängen größer als vier unter den Oligomeren vertreten sind. Für die teils nichtaromatische Natur der C_6 -Ringe in den Oligomeren spricht die Tatsache, daß ihre C–Cl-Bindungen schneller verseifbar waren als die C–Cl-Bindungen des Dichlorbenzols.

Da Jod die Bildung der Oligomeren inhibiert, ist nicht anzunehmen, daß diese durch spontane Polymerisation benachbarter Molekeln gebildet werden. Vielmehr möchten wir einen Mechanismus wie beim Chlorbenzol annehmen: Freie Chlorphenyl-Radikale aus der primären Strahlenreaktion lagern sich an intakte Dichlorbenzol-Molekeln an unter Bildung von freien Radikalen, in denen ein C_6 -Ring nicht mehr aromatischen Charakter hat und die weniger

Chlor pro C₆-Ring enthalten als die Ausgangssubstanz:

Die Kombination solcher Radikale führt zum Aufbau höherer Oligomeren ungesättigten Charakters. Während diese im Falle des Chlorbenzols große Tendenz zur Anlagerung von Chlorwasserstoff zeigten, überwiegt beim *o*-Dichlorbenzol die weitere Zusammenlagerung mit Hilfe der Doppelbindungen, wodurch höhermolekulare Produkte (Kettenlänge >4) entstehen als bei der Radiolyse des Chlorbenzols.

Versuche mit 1.2.4-Trichlorbenzol

Versuche über die Einwirkung von γ -Strahlung auf 1.2.4-Trichlorbenzol zeigten, daß auch hier ähnliche Produkte entstehen wie aus Chlorbenzol bzw. Dichlorbenzol:

HCl ($G = 3,5$), verschiedene Dichlorbenzole (totaler G -Wert 0,9), Tetrachlorbenzole ($G = 0,2$) sowie höhermolekulare Produkte ($G = 7,1$). Die G -Werte nehmen mit wachsender Dosis ab. Für HCl und die Dichlorbenzole ist die Konzentrations-Abhängigkeit von der Dosis in Abb. 3 wiedergegeben. Ein Teil der Oligomeren läßt sich durch Fällung mit

Methanol abtrennen, wobei bei kleinen Dosen flockige und bei höheren Dosen ölige Abscheidungen beobachtet werden. Im Gaschromatographen lassen sich 15 Verbindungen nachweisen, deren Siede-

Abb. 3. Die Konzentration des Chlorwasserstoffs und der Dichlorbenzole — aus 1.2.4-Trichlorbenzol — in Abhängigkeit von der Dosis.

punkte höher als 300 °C liegen und die vermutlich mehrfach chlorierten Diphenylen zuzuordnen sind.

Zusatz von Jod verringert die Ausbeute an Dichlorbenzolen um ca. 30%, während die Menge der Tetrachlorbenzole unverändert bleibt. Das Gaschromatogramm der Jodversuche weist ferner zwei Banden im Siedebereich von 250–260 °C auf, die wir Monojoddichlorbenzolen zuordnen. Eine Abschätzung des G -Wertes ergibt eine Bildung von 1,3 Molekeln pro 100 eV, während der Wert für den Jodverbrauch gleich 4,0 ist.

Herrn Prof. Dr. A. HENGLEIN gebührt mein aufrichtiger Dank für viele Anregungen und wertvolle Diskussionen. Fräulein J. KAUFMANN danke ich für die wertvolle Hilfe bei den experimentellen Untersuchungen.