

Durch den Geruch und die Reaktion mit Jod-Stärke-Papier läßt sich Schwefeldioxyd nachweisen. Bei der Aufarbeitung erhält man etwa 80—100 mg Keton (hauptsächlich das Hexahydro-keton); dagegen lassen sich keine nennenswerten Mengen der Tetrahydro-säure XI mehr zurückgewinnen. Wahrscheinlich wird die Säure weitgehend sulfuriert und so in stark wasserlösliche Produkte übergeführt.

Der Chem.-Pharmazeut. und Sero-Bakteriolog. Abteilung „Hoechst“ der I.-G. Farbenindustrie A.-G. danke ich für die bereitwillige Unterstützung meiner Arbeiten.

## 258. Remy Cantieni: Photochemische Peroxyd-Bildung, II. Mitteil.: Oxydation von Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol mittels molekularen Sauerstoffs durch ultraviolettes Licht. Photochemische Bildung von Peralkoholen.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Basel.]

(Eingegangen am 13. Mai 1936.)

In der I. Mitteilung über „Photochemische Peroxyd-Bildung“<sup>1)</sup> wurde über das Verhalten des Gemisches Methylalkohol/O<sub>2</sub> im Ultraviolett berichtet. Die Untersuchungen werden auf die Alkohole C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH und C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH ausgedehnt, wobei sich weitgehende Analogie mit Methylalkohol ergibt.

Die aus den untersuchten Alkoholen und O<sub>2</sub> durch UV pro Zeiteinheit gebildeten Peroxyd-Mengen sind am Anfang der Reaktion praktisch einander gleich und verkleinern sich mit fortschreitender Reaktion (Fig. 1, 5, 7 u. 8). Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, daß das Peroxyd im UV umso leichter mit Alkohol reagiert, je höher seine Konzentration ist (Fig. 2 u. 3). Das System Alkohol/O<sub>2</sub> strebt im Ultraviolett einem Gleichgewicht zu, derart, daß die zur Oxydation von Alkohol zu Aldehyd und Säure verbrauchte Menge Peroxyd sich der aus Alkohol gebildeten nähert.

Aus den beiden wasserlöslichen Alkoholen C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH und C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH wird umso mehr Peroxyd gebildet, je weniger Wasser diese Alkohole enthalten (Fig. 4 u. 6). Da ferner auch die wasserfreien Alkohole Peroxyd geben<sup>2)</sup>, läßt sich die Bildung von Peroxyd beim UV-Belichten der Alkohole nicht durch Entstehen von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, gebildet aus H<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub>, erklären.

Die Iso-Alkohole zeigen schnellere Peroxyd-Bildung als die normalen Alkohole. Nimmt man die Geschwindigkeit der Peroxyd-Bildung des Methylalkohols mit 1 an, dann ergibt sich folgendes Bild.

Tabelle 1.

	normal	iso
Methylalkohol .....	1.00	
Äthylalkohol .....	0.71	
Propylalkohol .....	0.67	1.05
Butylalkohol .....	0.55	3.70
Amylalkohol .....	...	4.00

<sup>1)</sup> B. 69, 1101 [1936].

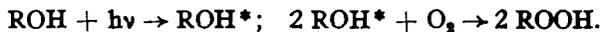
<sup>2)</sup> Peroxyd entsteht aus Amylalkohol auch bei sorgfältigem Ausschluß von Wasser (Richardson u. Fortley).

Die untersuchten Alkohole geben auch im langwelligen Ultraviolett (glas-filtriertes Quarzlicht) Peroxyd. Die Bildung von Peroxyd findet im langwelligen UV umso leichter statt, je mehr C-Atome der Alkohol besitzt. Methylalkohol weicht als erstes Glied der Reihe von der Regel ab. Ferner bilden die Iso-Alkohole im langwelligen Ultraviolett schneller Peroxyd als die zugehörigen normalen Alkohole. In der folgenden Tabelle geben die Zahlen an, um wieviel rascher die Peroxyd-Bildung bei den Alkoholen im unfiltrierten Quarzlicht vor sich geht als im glas-filtrierten Quarzlicht.

Tabelle 2.

	normal	iso
Methylalkohol .....	120	—
Äthylalkohol .....	180	—
Propylalkohol .....	75	40
Butylalkohol .....	7.8	2.3
Amylalkohol .....	—	1.7

Da die Alkohole auch im langwelligen Ultraviolett Peroxyd bilden, in diesem Wellenbereich jedoch Wasserstoff nicht abspalten<sup>3)</sup>, ist die Annahme einer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung aus photolytisch gebildetem H und O<sub>2</sub> nicht haltbar. Angenommen wird, wie bei Methylalkohol, Bildung von Peralkoholen (R—O—OH):



Die Peralkohole reagieren im UV mit den Alkoholen unter Bildung von Aldehyden und Säuren<sup>4)</sup>.

#### Literaturangaben.

##### Äthylalkohol.

Ciamician u. Silber, B. 46, 3896 [1913], belichten wäbr. Äthylalkohol bei Gegenwart von Sauerstoff während eines Sommers und finden weder Aldehyde noch Säuren.

H. S. Taylor u. A. J. Gould, Journ. physical Chem. 37, 367 [1933]; C. 1933 II, 2111, zeigen, daß 95-proz. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH durch eine Quecksilberlampe hoher Energie zunächst nur schwach, mit der Zeit in steigendem Maße oxydiert wird; sie führen die Reaktion auf Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zurück.

##### n-Propylalkohol und Iso-propylalkohol.

F. Bachér, Chemische Reaktionen organischer Körper im ultravioletten Licht und im Licht der Sonne, S. 1505: keine Reaktion mit O<sub>2</sub> im Licht.

##### Iso-butylalkohol.

##### Wie Propylalkohol.

<sup>3)</sup> So gibt Amylalkohol im unfiltrierten Quarzlicht in 2 Stdn. 0.2 ccm Gas, während im glas-filtrierten Quarzlicht (langwelliges UV) selbst nach 4 Stdn. keine Spur von Gas gebildet wird (wasserberieseltes, V-förmig gebogenes Reagensglas aus Quarz, bzw. Glas von 0.9 mm lichter Weite, enthaltend 3 ccm Gärungsamylalkohol über Quecksilber, in nächster Nähe einer horizontalen 120 V-Quarzquecksilberlampe 3.6 A, 63 V).

<sup>4)</sup> Im UV-bestrahlten Methylalkohol ist Formaldehyd nachweisbar. — Beim UV-Belichten des Äthylalkohols macht sich Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar. — Richardson u. Fortley finden im belichteten Amylalkohol Valeriansäure.

## Amylalkohol.

Richardson u. Fortley, Journ. chem. Soc. London 1896, 1349; Ztschr. physikal. Chem. **22**, 650 [1897], erhalten beim Belichten von  $C_5H_{11}OH$  mit  $O_2$  Wasserstoffperoxyd und Valeriansäure.



Die niedrigen Alkohole bilden nach Richardson u. Fortley kein  $H_2O_2$ .

Ciamician u. Silber, B. **46**, 3896 [1913], können keine Veränderung des Amylalkohols an der Sonne feststellen.

**Beschreibung der Versuche.**

Die Versuchsanordnung ist dieselbe wie in der I. Mitteilung<sup>1)</sup>.

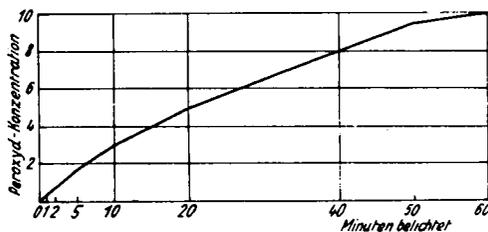
**Äthylalkohol.**

1) Beziehung zwischen der Menge des aus Äthylalkohol photochemisch gebildeten Peroxyds und der Belichtungszeit.

Versuch 1: Je 10 ccm 95-proz. Äthylalkohol<sup>5)</sup> werden im Quarz-Reagensglas 1, 2, 5, 10, 20, 40, 50 und 60 Min. belichtet, mit Titansulfat versetzt und die Intensität der Gelbfärbung der 60 Min. belichteten Probe mit den übrigen Proben colorimetrisch verglichen.

Tabelle 3.

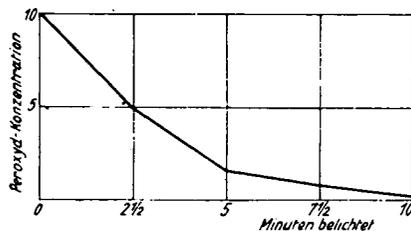
Belichtungszeit in Min. ....	1	2	5	10	20	40	50	60
Schichtdicke (Peroxyd-Konzentrat.)	0.4	0.7	1.7	3.0	5.0	8.0	9.5	10.0

Fig. 1.  $C_2H_5OH/O_2$ , Quarzlicht.

Versuch 2: Je 10 ccm Äthylalkohol werden im Quarz-Reagensglas 10 Min. belichtet. Nach dem Belichten wird durch 3 der Proben 2 Min. Kohlendioxyd geleitet und hierauf  $2\frac{1}{2}$ , 5,  $7\frac{1}{2}$  und 10 Min. im Kohlendioxydstrome weiter belichtet. Die Proben werden mit Titansulfat versetzt und die Intensität der Gelbfärbung der nicht nachbelichteten Probe mit den nachbelichteten Proben verglichen.

Tabelle 4.

Nachbelichtungszeit in Min. ....	0	2.5	5	7.5	10
Schichtdicke (Peroxyd-Konzentrat.)	10.0	5.0	1.7	0.8	0.2

Fig. 2.  $C_2H_5OH/Peroxyd$ , Quarzlicht.

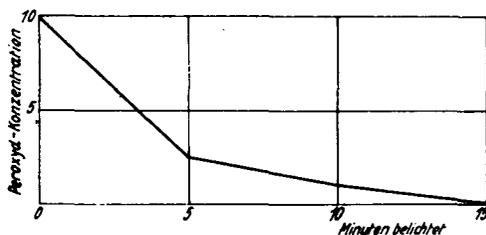
<sup>5)</sup> Feinsprit 95% Ph. Helv. V.

Versuch 3: In diesem Versuch wird Wasserstoffperoxyd dem Äthylalkohol vor dem Belichten zugegeben.

100 ccm Äthylalkohol werden mit 0.1 ccm Perhydrol versetzt. Durch je 10 ccm des wasserstoffperoxyd-haltigen Äthylalkohols wird 2 Min. Kohlendioxyd geleitet, im Kohlendioxydstrome 5, 10 und 15 Min. belichtet, mit Titansulfat versetzt und die Intensität der Gelbfärbung des nicht belichteten wasserstoffperoxyd-haltigen Äthylalkohols mit den belichteten Proben colorimetrisch verglichen.

Tabelle 5.

Belichtungszeit von $H_2O_2$ -haltigem $C_2H_5OH$ in Min.	0	5	10	15
Schichtdicke (Peroxyd-Konzentrat.)	10.0	2.5	1.0	0.1

Fig. 3.  $C_2H_5OH/H_2O_2$ , Quarzlicht.

Die beiden Kurven (Fig. 2 u. 3) stimmen in ihrem Verlauf überein.

## 2) Beziehung zwischen dem Wassergehalt des Äthylalkohols und der Peroxyd-Bildung im Ultraviolett.

Je 10 ccm wäbr. Äthylalkohol (25, 50, 75 und 95%  $C_2H_5OH$ ) werden 10 Min. belichtet, mit Titansulfat versetzt und die Intensität der Gelbfärbung des belichteten 95-proz. Äthylalkohols colorimetrisch mit den übrigen Proben verglichen.

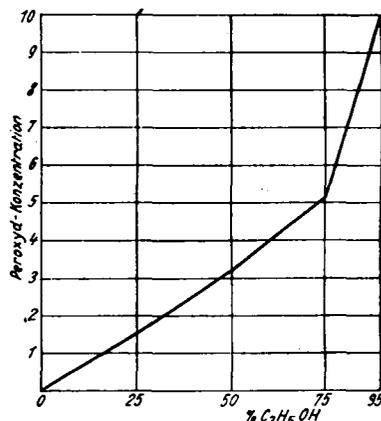
Tabelle 6.

% $C_2H_5OH$	25	50	75	95
Schichtdicke (Peroxyd-Konzentrat.)	1.5	3.2	5.1	10.0

## 3) Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von Peroxyd aus Äthylalkohol und Methylalkohol.

a) 10 ccm 95-proz. Äthylalkohol werden im Quarzgefäß 2 Min. belichtet und mit Titansulfat versetzt; b) wie a, jedoch 95-proz. Methylalkohol (acetonfrei Kahlbaum).

Die Farbintensität von Probe a verhält sich zur Farbintensität von Probe b wie 7 : 10. Daraus folgt: die Peroxyd-Bildung durch unfiltriertes Quarzlicht verläuft bei Äthylalkohol etwa 1.4-mal langsamer als bei Methylalkohol.

Fig. 4.  $C_2H_5OH/H_2O_2/O_2$ , Quarzlicht.

#### 4) Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von Peroxyd aus Äthylalkohol durch unfiltriertes und glasfiltriertes Quarzlicht.

a) 10 ccm Äthylalkohol werden im Glasgefäß 75 Min. belichtet und mit Titansulfat versetzt; -b) je 10 ccm Äthylalkohol werden im Quarzgefäß 5, 10, 15, 20, 25 und 30 Sek. belichtet und die Proben mit Titansulfat versetzt.

Von den Proben b hat die 25 Sek. belichtete gleiche Farbintensität wie die Probe a. Die Peroxyd-Bildung aus Äthylalkohol erfolgt somit im glasfiltrierten Quarzlicht (langwelliges UV) etwa 180-mal langsamer als im unfiltrierten Quarzlicht (lang- und kurzwelliges UV).

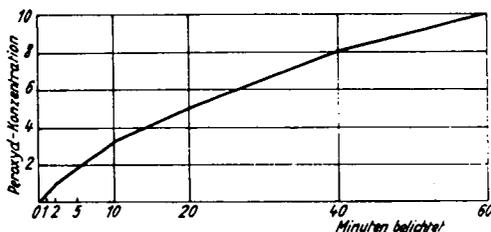
#### *n*-Propylalkohol.

##### 1) Beziehung zwischen der Menge des aus *n*-Propylalkohol photochemisch gebildeten Peroxyds und der Belichtungszeit.

Versuch: Je 10 ccm *n*-Propylalkohol (Merck) werden im Quarz-Reagensglas 1, 2, 5, 10, 20, 40 und 60 Min. belichtet, mit dest. Wasser auf 15 ccm verdünnt<sup>6)</sup>, mit Titansulfat versetzt und die Intensität der Gelbfärbung der 60 Min. belichteten Probe mit den übrigen Proben colorimetrisch verglichen.

Tabelle 7.

Belichtungszeit in Min. ....	1	2	5	10	20	40	60
Schichtdicke (Peroxyd-Konzentrat.)	0.5	0.9	1.8	3.2	5.0	8.0	10.0

Fig. 5.  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}/\text{O}_2$ , Quarzlicht.

##### 2) Beziehung zwischen dem Wassergehalt des *n*-Propylalkohols und der Peroxyd-Bildung im Ultraviolett.

Je 10 ccm reiner *n*-Propylalkohol und wäbr. *n*-Propylalkohol (25, 50 und 75%  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) werden 10 Min. belichtet, mit dest. Wasser auf 15 ccm verdünnt, mit Titansulfat versetzt und die Intensität der Gelbfärbung des reinen *n*-Propylalkohols colorimetrisch mit den übrigen Proben verglichen.

Tabelle 8.

% $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ .....	25	50	75	100
Schichtdicke (Peroxyd-Konzentrat.)	1.4	2.8	4.5	10.0

<sup>6)</sup> unverdünnter Propylalkohol scheidet aus Titansulfat  $\text{TiO}_2$  aus.

### 3) Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von Peroxyd aus *n*-Propylalkohol und Methylalkohol.

a) 10 ccm *n*-Propylalkohol werden im Quarzgefäß 2 Min. belichtet, mit dest. Wasser auf 15 ccm verdünnt und mit Titansulfat versetzt; b) wie a, jedoch Methylalkohol.

Die Farbintensität von Probe a verhält sich zur Farbintensität von Probe b wie 6.5 : 10.

Daraus folgt: die Peroxyd-Bildung durch unfiltriertes Quarzlicht erfolgt bei *n*-Propylalkohol etwa 1.5-mal langsamer als bei Methylalkohol.

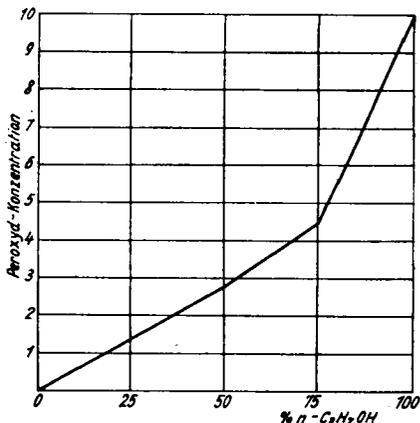


Fig 6.  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ . Quarzlicht.

### 4) Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von Peroxyd aus *n*-Propylalkohol durch unfiltriertes und glas-filtriertes Quarzlicht.

a) 10 ccm *n*-Propylalkohol werden im Quarzgefäß 1 Min. belichtet, mit dest. Wasser auf 15 ccm verdünnt und mit Titansulfat versetzt. b) wie a, jedoch Glasgefäß und 60 Min. belichtet.

Die Farbintensität von Probe a verhält sich zur Farbintensität von Probe b wie 10 : 8. Die Peroxyd-Bildung aus *n*-Propylalkohol erfolgt somit im glas-filtrierten Quarzlicht etwa 75-mal langsamer als im unfiltrierten Quarzlicht.

### Iso-propylalkohol.

#### 1) Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von Peroxyd aus Iso-propylalkohol und Methylalkohol.

a) 10 ccm Iso-propylalkohol (Merck) werden im Quarzgefäß 2 Min. belichtet, mit dest. Wasser auf 15 ccm verdünnt und mit Titansulfat versetzt; b) wie a, jedoch Methylalkohol.

Die Farbintensität von Probe a verhält sich zur Farbintensität von Probe b wie 10 : 9.5. Daraus folgt: die Peroxyd-Bildung durch unfiltriertes Quarzlicht erfolgt bei Iso-propylalkohol etwa 1.05-mal schneller als bei Methylalkohol.

#### 2) Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von Peroxyd aus Iso-propylalkohol durch unfiltriertes und glas-filtriertes Quarzlicht.

a) 10 ccm Iso-propylalkohol werden im Quarzgefäß 5 Min. belichtet, mit dest. Wasser auf 15 ccm verdünnt und mit Titansulfat versetzt; b) wie a, jedoch Glasgefäß und 30 Min. belichtet.

Die Farbintensität von Probe a verhält sich zur Farbintensität von Probe b wie 10 : 1.5. Die Peroxyd-Bildung aus Iso-propylalkohol verläuft somit im glas-filtrierten Quarzlicht etwa 40-mal langsamer als im unfiltrierten Quarzlicht.

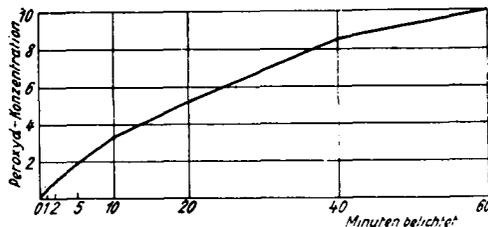
***n*-Butylalkohol.**

1) Beziehung zwischen der Menge des aus *n*-Butylalkohol photochemisch gebildeten Peroxyds und der Belichtungszeit.

Versuch: Je 10 ccm *n*-Butylalkohol (Merck) werden im Quarz-Reagensglas 1, 2, 5, 10, 20, 40 und 60 Min. belichtet, mit 10 ccm dest. Wasser versetzt, Titansulfat hinzugefügt, sorgfältig geschüttelt und die Intensität der Gelbfärbung der wäbr. Lösung der 60 Min. belichteten Probe mit den übrigen Proben colorimetrisch verglichen.

Tabelle 9.

Belichtungszeit in Min. ....	1	2	5	10	20	40	60
Schichtdicke(Peroxyd-Konzentrat.)..	0.6	1.0	1.8	3.3	5.2	8.5	10.0

Fig. 7.  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH/O}_2$ , Quarzlicht.

2) Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von Peroxyd aus *n*-Butylalkohol und Methylalkohol.

a) 10 ccm *n*-Butylalkohol werden im Quarzgefäß 2 Min. belichtet, mit 10 ccm dest. Wasser versetzt, Titansulfat hinzugefügt und sorgfältig geschüttelt; b) wie a, jedoch Methylalkohol und nicht mit Wasser versetzt.

Die Farbintensität der wäbr. Lösung von Probe a verhält sich zur Farbintensität der Probe b wie 5.5 : 10. Daraus folgt: die Peroxyd-Bildung durch unfiltriertes Quarzlicht erfolgt bei *n*-Butylalkohol etwa 1.8-mal langsamer als bei Methylalkohol.

3) Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von Peroxyd aus *n*-Butylalkohol durch unfiltriertes und glas-filtriertes Quarzlicht.

a) 10 ccm *n*-Butylalkohol werden im Quarzgefäß 5 Min. belichtet, mit 10 ccm dest. Wasser versetzt, Titansulfat hinzugefügt und sorgfältig geschüttelt. b) wie a, jedoch Glasgefäß und 60 Min. belichtet.

Die Farbintensität der wäßrigen Lösung von Probe a verhält sich zur Farbintensität der wäßrigen Lösung von Probe b wie 6.5:10. Die Peroxyd-Bildung aus *n*-Butylalkohol und  $\text{O}_2$  erfolgt somit im glas-filtrierten Quarzlicht etwa 7.8-mal langsamer als im unfiltrierten Quarzlicht.

**Iso-butylalkohol.**

1) Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von Peroxyd aus Iso-butylalkohol und Methylalkohol.

a) 10 ccm Iso-butylalkohol (Merck) werden im Quarzgefäß 2 Min. belichtet, mit 10 ccm dest. Wasser versetzt, Titansulfat hinzugefügt und vorsichtig geschüttelt; b) wie a, jedoch Methylalkohol und nicht mit Wasser versetzt.

Die Farbintensität der wäßrigen Lösung von Probe a verhält sich zur Farbintensität der Probe b wie 10:2.7. Daraus folgt: die Peroxyd-Bildung durch unfiltriertes Quarzlicht erfolgt bei Methylalkohol etwa 3.7-mal langsamer als bei Iso-butylalkohol.

## 2) Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von Peroxyd aus Iso-butylalkohol durch unfiltriertes und glas-filtriertes Quarzlicht.

a) 10 ccm Iso-butylalkohol werden im Quarzgefäß 5 Min. belichtet, mit 10 ccm dest. Wasser versetzt, Titansulfat hinzugefügt und sorgfältig geschüttelt; b) wie a, jedoch Glasgefäß.

Die Farbintensität der wäßrigen Lösung von Probe a verhält sich zur Farbintensität der wäßrigen Lösung von Probe b wie 10:4.4. Die Peroxyd-Bildung aus Iso-butylalkohol erfolgt somit im glas-filtrierten Quarzlicht etwa 2.3-mal langsamer als im unfiltrierten Quarzlicht.

## Iso-amylalkohol (Gärungsamylalkohol).

### 1) Beziehung zwischen der Menge des aus Iso-amylalkohol photochemisch gebildeten Peroxyds und der Belichtungszeit.

Versuch: Je 5 ccm Iso-amylalkohol (reinst Merck) werden im Quarz-Reagensglas 1, 2, 5, 10, 20, 40 und 60 Min. belichtet, mit 10 ccm dest. Wasser versetzt, sorgfältig geschüttelt, zu der wäßr. Lösung Titansulfat hinzugefügt<sup>7)</sup> und die Intensität der Gelbfärbung der wäßr. Lösung der 60 Min. belichteten Probe mit den übrigen Proben colorimetrisch verglichen.

Tabelle 10.

Belichtungszeit in Min. ....	1	2	5	10	20	40	60
Schichtdicke (Peroxyd-Konzentrat.) .	0.6	1.4	3.0	5.0	7.0	9.0	10.0

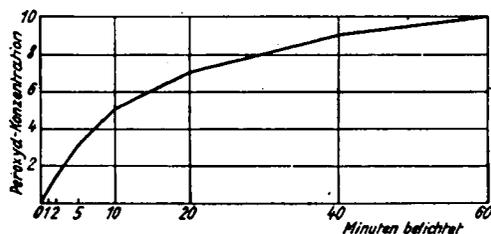


Fig. 8.  $iso-C_5H_{11}OH/O_2$ , Quarzlicht.

### 2) Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von Peroxyd aus Iso-amylalkohol und Methylalkohol.

a) 5 ccm Iso-amylalkohol werden im Quarzgefäß 2 Min. belichtet, mit 5 ccm dest. Wasser versetzt, sorgfältig geschüttelt und zu der wäßr. Lösung Titansulfat hinzugefügt; b) wie a, jedoch Methylalkohol und nicht<sup>7)</sup> mit Wasser versetzt.

<sup>7)</sup> Iso-amylalkohol erleidet im Ultraviolett — auch bei Abwesenheit von  $O_2$  — Gelbbraunfärbung. (Über diese Photo-Reaktion, die spurenweise auch bei Iso-butylalkohol eintritt, soll in einer späteren Abhandlung berichtet werden.) Dieses gefärbte Photo-Produkt, das in reinem Wasser unlöslich ist, wird von verdünnten Säuren teilweise aufgenommen. Aus diesem Grunde ist die wäßr. Peroxyd-Lösung vor Zugabe des sauren Titansulfats vom Amylalkohol zu trennen.

Die Farbintensität der wäßrigen Lösung von Probe a verhält sich zur Farbintensität der Probe b wie 10:2.5. Daraus folgt: die Peroxyd-Bildung durch unfiltriertes Quarzlicht verläuft bei Iso-amylalkohol etwa 4-mal schneller als bei Methylalkohol.

3) Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von Peroxyd aus Iso-amylalkohol durch unfiltriertes und glas-filtriertes Quarzlicht.

a) 5 ccm Iso-amylalkohol werden im Quarzgefäß 5 Min. belichtet, mit 10 ccm dest. Wasser versetzt, sorgfältig geschüttelt und zu der wäßr. Lösung Titansulfat hinzugefügt; b) wie a, jedoch Glasgefäß.

Die Farbintensität der wäßrigen Lösung von Probe a verhält sich zur Farbintensität der wäßrigen Lösung von Probe b wie 10:6. Die Peroxyd-Bildung aus Iso-amylalkohol und  $O_2$  erfolgt somit im glasfiltrierten Quarzlicht etwa 1.7-mal langsamer als im unfiltrierten Quarzlicht.

#### Zusammenfassung.

1) Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol bilden bei Gegenwart von  $O_2$  sowohl im kurzwelligen wie auch im langwelligen Ultraviolett der Quarzquecksilberlampe Peroxyd.

2) Zugabe von Wasser zu den wasserlöslichen Alkoholen  $C_2H_5OH$  und  $C_3H_7OH$  verlangsamt die Peroxyd-Bildung im Ultraviolett.

3) Die Peroxyd-Bildung erfolgt am schnellsten bei den Iso-Alkoholen, schnell bei Methylalkohol, langsamer bei den übrigen normalen Alkoholen.

4) Die Peroxyd-Bildung der Alkohole verläuft im langwelligen Ultraviolett um so schneller, je größer die Anzahl ihrer C-Atome ist (eine Ausnahme hiervon macht Methylalkohol).

5) Das aus den Alkoholen durch Ultraviolett praktisch stetig gebildete Peroxyd (pro Zeit-Einheit gleiche Mengen Peroxyd) zersetzt sich bei fortschreitender Reaktion im Maße seiner ansteigenden Konzentration, indem sich die Zerfallsgeschwindigkeit der Bildungsgeschwindigkeit nähert.

6) Es wird gezeigt, daß die Bildung von Peroxyd aus Alkoholen durch Ultraviolett-Bestrahlung nicht durch Entstehen von Wasserstoffperoxyd — weder aus Wasser und  $O_2$ , noch aus photolytisch gebildetem Wasserstoff und  $O_2$ , entstanden — erklärlich ist. Angenommen wird Bildung von Per-Alkoholen ( $R-O-OH$ ).

---