

## 21) Terephthalsäure-diäthylester.

2 g Terephthalsäure wurden in 30 ccm absol. Alkohol suspendiert und nach Zusatz von 0.25 g Twitchells Reagens mehrere Stdn. direkt zum Sieden erhitzt. Es wurde kein Terephthalsäure-diäthylester isoliert.

## 22) Phenetol.

10 g Phenol wurden mit 0.5 g Twitchells Reagens in überschüssig. absol. Alkohol gelöst und die Lösung mehrere Stdn. direkt unter Rückfluß erhitzt. Im Reaktionsgemisch hatte sich kein Phenetol gebildet.

Unserem Lehrer, Hrn. Prof. Dr. G. Th. Matthaïopoulos, Direktor des Institutes, möchten wir auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank aussprechen.

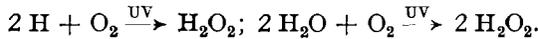
**414. Remy Cantieni: Photochemische Peroxyd-Bildung, IV. Mitteil.: Oxydation von Aceton mittels molekularen Sauerstoffs durch ultraviolettes Licht. Photochemische Bildung von Peraceton.**

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Basel.]  
(Eingegangen am 7. September 1936.)

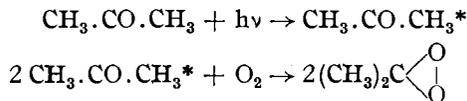
In den ersten drei Mitteilungen ist über die Bildung von Photoperoxyden aus einwertigen aliphatischen Alkoholen und aus Glycerin bei Gegenwart von molekularem Sauerstoff berichtet worden<sup>1)</sup>. Zur Untersuchung gelangt nun ein Keton: Aceton.

Aceton gibt bei Gegenwart von O<sub>2</sub> im unfiltrierten und glas-filtrierten Quarzlicht Peroxyd, wobei Zugabe von Wasser die Peroxyd-Bildung verlangsamt.

Da durch Photolyse von Aceton kein Wasserstoff gebildet wird<sup>2)</sup> und auch trocknes Aceton bei Gegenwart von O<sub>2</sub> im Ultraviolett Peroxyd gibt, ist Bildung von Wasserstoffperoxyd nach den folgenden Gleichungen ausgeschlossen:



Angenommen wird Bildung von Peraceton.

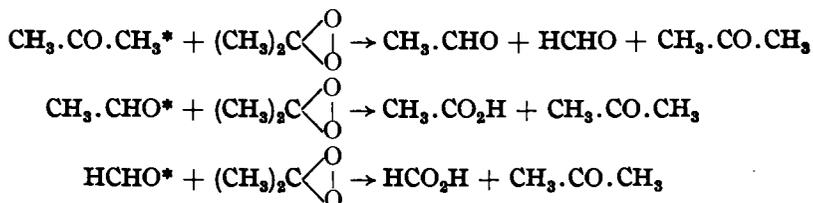


Das aus Aceton gebildete Peroxyd ist im UV unbeständig und zerfällt um so leichter, je höher seine Konzentration ist. Folgendes Reaktionsschema wird angenommen<sup>3)</sup>:

<sup>1)</sup> B. **69**, 1101, 1386, 1796 [1936].

<sup>2)</sup> Berthelot u. Gaudechon, Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 478 [1910].

<sup>3)</sup> Ciamician u. Silber finden im besonnenen wäßrigen Aceton Essigsäure, Ameisensäure und Formaldehyd (B. **36**, 1582 [1903]; **46**, 3077 [1913]).



Somit wäre Aceton bei der Photooxydation mittels  $\text{O}_2$  sein eigener Sauerstoffüberträger.

Die am Anfang der Reaktion pro Zeiteinheit aus Aceton und  $\text{O}_2$  im UV gebildeten Peroxydmengen sind annäherungsweise einander gleich und verkleinern sich mit zunehmender Belichtungszeit. Nach einer gewissen Zeit wird neues Peroxyd scheinbar überhaupt nicht mehr gebildet, d. h. die Bildungsgeschwindigkeit von Peroxyd nähert sich seiner Zerfallsgeschwindigkeit.

Die Bildung von Peroxyd aus Aceton und  $\text{O}_2$  verläuft im glas-filtrierten Quarzlicht etwa 4-mal langsamer als im unfiltrierten Quarzlicht.

Verglichen mit Methylalkohol zeigt Aceton im unfiltrierten Quarzlicht eine etwa 1.4-mal langsamere Peroxyd-Bildung.

### Beschreibung der Versuche.

Die Versuchsanordnung ist dieselbe wie in der I. Mitteilung<sup>1)</sup>. Verwendet wurde Aceton p. a. „Kahlbaum“. Das während der Versuche verdunstende Aceton wird fortlaufend durch neues ersetzt.

#### 1) Prüfung des UV-bestrahlten Acetons auf Säure, Formaldehyd und Peroxyd.

Versuch 1: 10 ccm reines Aceton werden im Quarzgefäß 1 Stde. belichtet. Das belichtete reine Aceton ist sauer<sup>4)</sup> und gibt die Formaldehyd- und Peroxyd-Reaktion<sup>5)</sup>.

Versuch 2: Wie Versuch 1, jedoch mit wasserhaltigem Aceton (1:1). Das belichtete wasserhaltige Aceton reagiert sauer und zeigt die Formaldehyd- und Peroxyd-Reaktion.

Versuch 3: Wie Versuch 1, jedoch im Glasgefäß. Reaktion auf Säure, Formaldehyd und Peroxyd ist positiv.

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

Versuch 1: Je 10 ccm reines Aceton, wäßriges Aceton (10-, 20-, 30-, 40-, 50-, 60-, 70-, 80- und 90-proz. Aceton) und dest. Wasser werden 10 Min. im Quarzgefäß belichtet, mit Alkohol auf 20 ccm verdünnt, mit Titansulfat versetzt und die Intensität der Gelbfärbung des belichteten reinen Acetons mit den übrigen Proben colorimetrisch verglichen.

<sup>4)</sup> Stark mit Wasser verdünnt und mit Methylorange geprüft.

<sup>5)</sup> Da reines Aceton aus Titansulfat  $\text{TiO}_2$  ausfällt, wird das Aceton vor Zugabe von Titansulfat mit Alkohol verdünnt.

Tabelle 1.

% Aceton	Schichtdicke (Peroxyd-Konzentrat.)
0	0
10	2.1
20	3.3
30	3.1
40	3.5
50	3.7
60	4.2
70	6.0
80	6.8
90	9.1
100	10.0

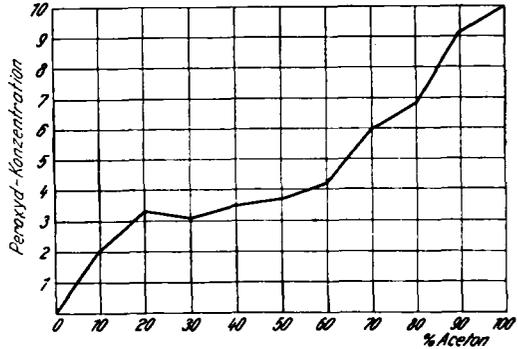


Fig. 1.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 / \text{H}_2\text{O} / \text{O}_2$ , Quarzlicht.

Versuch 2: Aceton wird mit wasserfreiem Chlorcalcium zusammengebracht, 10 ccm des am anderen Tage abdestillierten Acetons 10 Min. im Glasgefäß belichtet, mit Alkohol auf 20 ccm gebracht und mit Titansulfat versetzt. Die Peroxyd-Reaktion ist positiv.

### 3) Beziehung zwischen der Belichtungszeit und der aus Aceton gebildeten Peroxydmenge.

Versuch 1: Je 10 ccm Aceton werden im Quarzgefäß 5, 10, 20, 30, 40, 50 und 60 Min. belichtet, mit Alkohol auf 20 ccm verdünnt, mit Titansulfat versetzt und die Intensität der Gelbfärbung der 60 Min. belichteten Probe mit den übrigen Proben colorimetrisch verglichen.

Tabelle 2.

Belichtungszeit in Min.	Schichtdicke (Peroxyd-Konzentrat.)
2	1.0
5	2.2
10	4.1
20	6.5
30	8.5
40	9.7
50	9.5
60	10.0

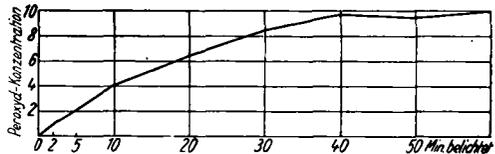


Fig. 2.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 / \text{O}_2$ , Quarzlicht.

Versuch 2: Je 10 ccm Aceton werden im Quarzgefäß 10 Min. belichtet. Nach dem Belichten wird durch 3 der Proben Kohlendioxyd geleitet und hierauf 5, 10 und 15 Min. im Kohlendioxydstrom weiter belichtet. Die Proben werden mit Alkohol auf 20 ccm verdünnt, mit Titansulfat versetzt und die Intensität der Gelbfärbung der nicht nachbelichteten Probe mit den nachbelichteten Proben colorimetrisch verglichen.

Tabelle 3.

Nachbelichtungszeit in Min. ....	0	5	10	15
Schichtdicke (Peroxyd-Konzentrat.) .....	10.0	4.2	2.8	1.8

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

100 ccm Aceton werden mit 0.1 ccm Perhydrol versetzt. Durch je 10 ccm des wasserstoffperoxydhaltigen Acetons wird Kohlendioxyd geleitet, 5, 10 und 15 Min. belichtet, mit Alkohol auf 20 ccm verdünnt, mit Titansulfat versetzt und die Intensität der Gelbfärbung des nicht belichteten wasserstoffperoxydhaltigen Acetons mit derjenigen der belichteten Proben colorimetrisch verglichen.

Tabelle 4.

Belichtungszeit von $H_2O_2$ -haltigem Aceton in Min.....	0	5	10	15
Schichtdicke ( $H_2O_2$ -Konzentrat.) .....	10.0	6.4	4.3	2.5

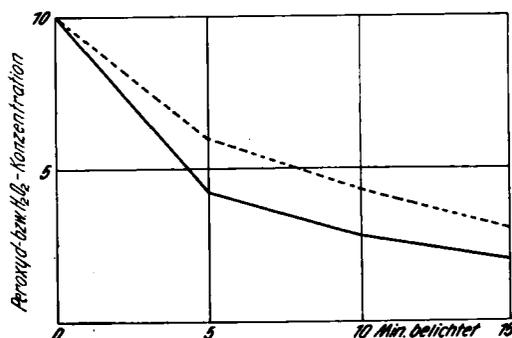


Fig. 3. ———  $CH_3.CO.CO_3$ /Peroxyd, Quarzlicht.  
 - - -  $CH_3.CH.CH_3/H_2O_2$ -Zugabe, Quarzlicht

Der Verlauf der beiden Kurven stimmt im Prinzip überein.

#### 4) Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von Peroxyd aus Aceton und Methylalkohol.

a) 10 ccm Aceton werden im Quarzgefäß 2 Min. belichtet, mit Alkohol auf 20 ccm verdünnt und mit Titansulfat versetzt. b) wie a, jedoch unter Anwendung von Methylalkohol (acetonfrei „Kahlbaum“).

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

#### 5) Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von Peroxyd aus Aceton durch unfiltriertes und glas-filtriertes Quarzlicht.

a) 10 ccm Aceton werden im Quarzgefäß 2 Min. belichtet, mit Alkohol auf 20 ccm verdünnt und mit Titansulfat versetzt. b) wie a, jedoch im Glasgefäß.

Die Farbintensität von Probe a verhält sich zur Farbintensität von Probe b wie 10:2.5. Die Peroxyd-Bildung aus Aceton verläuft somit im glas-filtrierten Quarzlicht (langwelliges UV) etwa 4-mal langsamer als im un-filtrierten Quarzlicht (kurz- und langwelliges UV).