

für die Salzbildung herangezogen wird. Dazu kommt die Schwierigkeit der Temperaturkorrektur des gemessenen Temperaturintervalles, da es sich nicht bloß um den Wärmeaustausch einer plötzlich ausgelösten Reaktion handelt, sondern um eine dem Zeitgesetz der monomolekularen Reaktion gehorchenden. Ferner muß die Messung der Umwandlungswärme von Acetylhydrazobenzol in konz. Salzsäure vorgenommen werden; hierbei werden fortlaufend wenn auch nur geringfügige Mengen Chlorwasserstoff entbunden, ein Vorgang, der dem System merkbar Wärme entzieht. Man erkennt dies auch daran, daß zu Beginn der Vorperiode trotz der höheren Außentemperatur die Temperatur zunächst sinkt und erst nach einiger Zeit zu steigen beginnt. Indessen ist der Gang der Vorperiode geringer als bei Verwendung der weniger konz. Salzsäure. Das gleiche gilt für die Messung der Neutralisationswärme von *N*-Acetylbenzidin.

### 119. Günther O. Schenck: Über Autoxydation in der Furanreihe, II. Mittell.: Über Autoxydation von Furan und 2.5-Dimethylfuran.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle/Saale.]

(Eingegangen am 26. Juli 1944.)

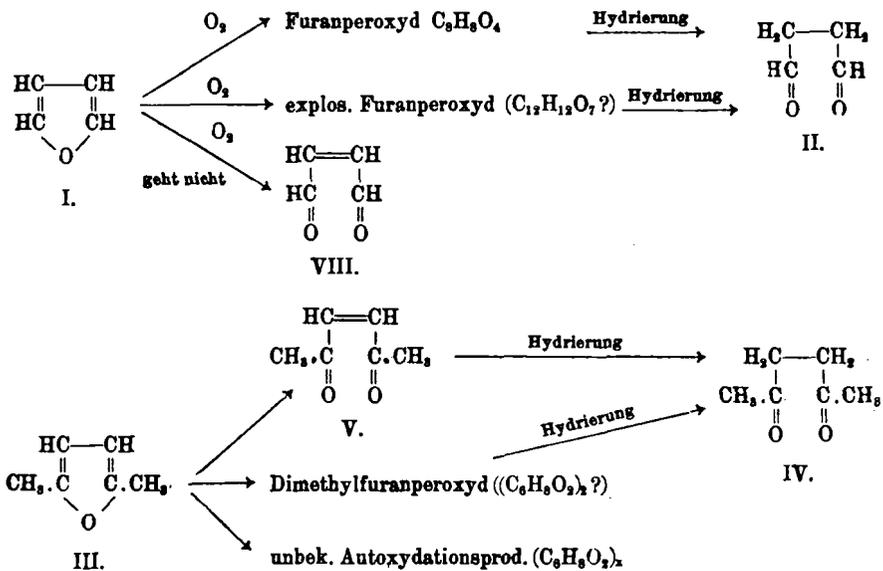
In einer ersten vorläufigen Mitteilung<sup>1)</sup> berichtete ich von der Aufindung des Furanperoxyds  $C_8H_8O_4$ , das sich bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Furan (I) bei gewöhnlicher Temperatur allmählich bildet. Der eingehenden Untersuchung dieser interessanten, in ihrer Konstitution noch rätselhaften Verbindung, die bei der katalytischen Hydrierung zu 30—40% in den Succinaldehyd (II) überzugehen vermag, standen vor allem Schwierigkeiten in der Materialbeschaffung entgegen. Ich hoffte, sie durch Untersuchung des bei der Autoxydation des 2.5-Dimethylfurans (III) von mir erwarteten Peroxyds umgehen zu können und wurde darin durch folgenden Versuch bestärkt:

Ich schüttelte reinstes Dimethylfuran mit Sauerstoff, wobei nach einer kurzen Induktionsperiode eine (verglichen mit der Autoxydation des Furans) recht lebhaft Sauerstoffaufnahme eintrat. Nach 2 Tagen wurde der Versuch abgebrochen und die gesamte autoxydierte Flüssigkeit, die Kaliumjodid-Stärkepapier sofort bläute, mit Palladium-Bariumsulfat-Kontakt hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug annähernd das doppelte Volumen des verbrauchten Sauerstoffs, und als Hydrierungsprodukt konnte, wie in Analogie zur Bildung von Succinaldehyd (II) aus Furanperoxyd erwartet wurde, Acetylaceton (IV) nachgewiesen werden. Hiernach schien also die Autoxydation des 2.5-Dimethylfurans einen ähnlichen Verlauf wie beim Furan genommen zu haben.

Beim Versuch, das Peroxyd durch Fällung mit Petroläther (auf solche Weise wird das Furanperoxyd isoliert) aus autoxydiertem Dimethylfuran abzuscheiden, erhielt ich jedoch nur ein dunkles Öl, in dem nach seinen Reaktionen zwar ein Peroxyd vorlag, dessen Eigenschaften aber die nähere Untersuchung erschwerten; bei der katalytischen Hydrierung auch dieses Produktes konnte Acetylaceton (IV) gefaßt werden.

<sup>1)</sup> Naturwiss. 31, 387 [1943].

Dieses Öl von Peroxydcharakter, auf dessen Vorhandensein ich eine beim Destillieren von altem Dimethylfuran beobachtete Explosion zurückführe, ist aber nicht das einzige Autoxydationsprodukt des 2.5-Dimethylfurans. Eine Probe von Dimethylfuran, die 2 Wochen in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft gestanden hatte, hinterließ beim Eindunsten auf der Krystallisierschale eine eisblumenartige Krystallisation, die jedoch nach weiterem zwölfstündigen Stehenlassen in ein gelbliches Harz verwandelt wurde, aus dem keine definierte Verbindung mehr isoliert werden konnte. Durch Tiefkühlung ( $-80^{\circ}$ ) ließ sich die krystallisierte Verbindung leicht unmittelbar aus dem autoxydierten Dimethylfuran abscheiden. Sie schmolz nach Trocknen auf Ton bei  $74-76^{\circ}$ , nach Sublimation im Vakuum bei  $77-78^{\circ}$  und erwies sich als identisch mit dem bekannten  $\alpha, \beta$ -Diacetyl-äthylen (V), das von Armstrong und Robinson<sup>2)</sup> durch Dehydrierung von Acetonylaceton mit  $\text{SeO}_2$  erstmalig dargestellt wurde. Der durch Sauerstoff bewirkte Übergang von 2.5-Dimethylfuran in  $\alpha, \beta$ -Diacetyl-äthylen erfolgt durch Aufnahme von genau 1 Atom Sauerstoff pro Mol. Dimethylfuran. Dem gleichen Verhältnis war ich schon bei Furanperoxyd begegnet.



Dimethylfuran geht also bei der Autoxydation in ein noch nicht näher untersuchtes Peroxyd und in  $\alpha, \beta$ -Diacetyl-äthylen über. Dieser Vorgang wird durch Belichten mit einer starken Glühlampe und weiterhin, wie ich zufällig fand, durch Zusätze von Salzen, wie  $\text{CaCl}_2$  (wasserfrei und mit Krystallwasser), Ferrosulfat, Nickelsulfat, Mangansulfat u.a., erheblich beschleunigt, ohne daß über den Mechanismus dieser Beschleunigung bis jetzt etwas gesagt werden könnte. Die Reaktion verläuft dann so günstig, daß sie sich für die präparative Gewinnung des  $\alpha, \beta$ -Diacetyl-äthylens auswerten läßt. Mit einer Ausbeute von annähernd 50% ist diese Arbeitsweise den bisher bekannten Darstellungsverfahren für Diacetyläthylen

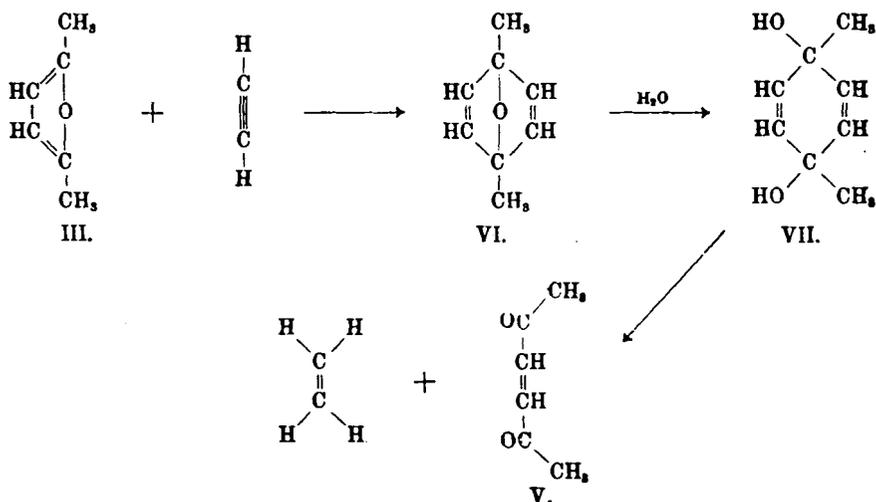
<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 1934, 1650.

an Einfachheit und Ausbeute weit überlegen: Das bisher beste Verfahren, die Dehydrierung von Acetylaceton mit  $\text{SeO}_2$  nach Armstrong und Robinson<sup>2)</sup> nach einer von Goldberg und Müller<sup>3)</sup> modifizierten Vorschrift, ist nicht gerade einfach und liefert nur Ausbeuten von 21%.

Man kann die Autoxydation des 2.5-Dimethyl-furans in Lösung durchführen, doch ist dann eine Beschleunigung der Reaktion durch Salzzusatz nicht möglich, während Licht in jedem Falle beschleunigend wirkt, Eigentümlicherweise gelang es noch nicht, das Verhältnis von gebildetem Peroxyd zu Diacetyläthylen zugunsten des Diketons zu verbessern. Es hat vielmehr den Anschein, als ob beide Körper über eine gemeinsame Vorstufe, etwa durch Disproportionierung oder dergl., entstehen, so daß immer annähernd das Verhältnis 1:1 vorgefunden wird.

Eine recht eigentümliche, von Diels und Olsen<sup>4)</sup> beschriebene Bildungsweise des Diacetyläthylens findet nun ihre einfache Erklärung. Nach diesen Autoren bildet 2.5-Dimethyl-furan (III) mit Acetylen nach Art einer Diensynthese ein normales Additionsprodukt VI, „aber das primär anzunehmende Addukt (VI) nimmt die Elemente des Wassers auf (VII) und erleidet dann bei der zu seiner Reinigung vorgenommenen Destillation unter Gasentwicklung (Äthylen?) eine Spaltung unter Bildung des interessanten Diacetyläthylens (V)“.

Nach der Versuchsbeschreibung hielt ich es für wahrscheinlich, daß Diels und Olsen<sup>4)</sup> mit Dimethylfuran nicht unter völligem Luftausschluß gearbeitet hatten (da eine Störung durch Sauerstoff nicht erwartet werden konnte), so daß das von diesen Autoren isolierte Diacetyläthylen in Wirklichkeit durch Autoxydation entstanden war, und daß ferner die angegebenen Zersetzungserscheinungen des vermuteten Acetylenadduktes Reaktionen des Dimethylfuranperoxyds waren.



<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta 21, 1699 [1938].

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 156, 285, insbes. 292, 310 [1940].

Zur Prüfung des Sachverhaltes arbeitete ich diese Versuche nach. Dabei ergab sich, daß unter den von Diels und Olsen<sup>4)</sup> beschriebenen Bedingungen Diacetyläthylen nur dann entsteht, wenn Luftsauerstoff zugegen ist. In mehreren Versuchen, die mit reinstem Dimethylfuran unter Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt wurden, entstand keine Spur Diacetyläthylen. Es konnte vielmehr das eingesetzte Dimethylfuran bis zum letzten Tropfen unverändert zurückgewonnen werden. Hiernach ist es sicher, daß auch das von Diels und Olsen erhaltene Diacetyläthylen nicht durch die Einwirkung des Acetylens, sondern durch Autoxydation entstanden ist.

Die mit dem Dimethylfuran gemachten Erfahrungen zeigten zum ersten Male, daß die Autoxydation verschiedener Furane offenbar verschieden verlaufen kann. Das dem  $\alpha$ - $\beta$ -Diacetyl-äthylen entsprechende Oxydationsprodukt des Furans würde der Maleindialdehyd (VIII) sein. Anzeichen seiner Bildung bei der Autoxydation von Furan konnten selbst mit spektroskopischen Methoden (U V.-Absorption) nicht gewonnen werden. Es läßt sich auch nicht sagen, ob die peroxydischen Umwandlungsprodukte des Furans und des Dimethylfurans von gleichem Typ sind, da das Dimethylfuranperoxyd noch zu wenig definiert ist.

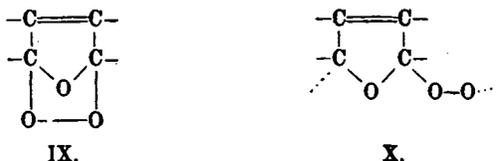
Die günstigen Erfahrungen mit Belichtung und Salzzusatz bei der Autoxydation des Dimethylfurans ließen einen ähnlichen Effekt beim Furan erhoffen. In der Tat ließ sich die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme durch Calciumchlorid merklich heraufsetzen, so daß 200 ccm Furan mit 5 g  $\text{CaCl}_2$  in 40 Stdn. immerhin etwa 200 ccm Sauerstoff aufnahmen. Ich erhielt indessen statt des früher beschriebenen Furanperoxyds ein dieser Verbindung äußerlich zunächst recht ähnliches, festes Autoxydationsprodukt, das sich jedoch vom Furanperoxyd  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$  durch besondere Zersetzlichkeit unterschied. Es verpuffte lebhaft beim Erhitzen auf dem Metallspatel, und bereits kleinste Mengen explodierten beim Erhitzen im Reagensglas. Diese Eigenschaften gingen im Verlauf weniger Tage verloren, und der Stoff zerfloß (möglicherweise unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit) in etwa zwei Wochen völlig, während das zuerst beschriebene Furanperoxyd  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$  in der gleichen Zeitspanne keine sichtbaren Veränderungen erlitt. Nach einigen orientierenden Versuchen halte ich es für möglich, daß das „explosive Furanperoxyd“ 3 Mol. Furan und 2 Mol. Sauerstoff enthält. Auch aus dem „explosiven Furanperoxyd“ bildet sich bei der Hydrierung Succindialdehyd.

Aus den bisherigen Versuchen geht hervor, daß Furane mit Sauerstoff in mannigfaltiger Weise zu reagieren vermögen. Furan selbst bildet mindestens zwei peroxydische Autoxydationsprodukte, das Furanperoxyd  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$  und das „explosive Furanperoxyd“; 2,5-Dimethylfuran geht mit Sauerstoff in  $\alpha$ - $\beta$ -Diacetyl-äthylen, ein Peroxyd und nach gewissen Anhaltspunkten, auf die ich hier im Zusammenhang noch nicht eingehen kann, höchstwahrscheinlich in ein weiteres, nicht peroxydisches Autoxydationsprodukt über.

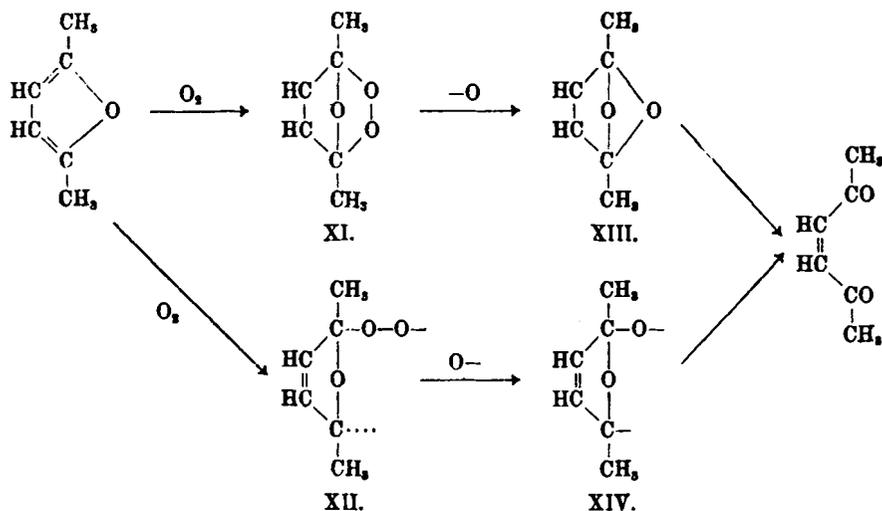
Hinsichtlich des mutmaßlichen Mechanismus, der den geschilderten Autoxydationsvorgängen zugrunde liegt, können anhand des vorliegenden Beobachtungsmaterials bereits einige Aussagen gemacht werden. Zunächst legen die beobachteten Reaktionsverläufe die vorerst als Arbeitshypothese für weitere Untersuchungen ge-

dachte Annahme nahe, daß sich das reagierende Sauerstoffmolekül in jedem Falle zuerst mit nur einem Furan- bzw. Dimethylfuranmolekül vereinigt, und daß die so entstandenen, sicher sehr labilen Vorstufen (Moloxide) von der Zusammensetzung Furan—O<sub>2</sub> durch Umsetzung mit einem weiteren Furan- bzw. Dimethylfuranmolekül zu den beobachteten Autoxydationsprodukten führen. Daß die angenommenen Vorstufen bei Furan und Dimethylfuran vom gleichen Typ sind, halte ich trotz der Verschiedenartigkeit der Endprodukte durchaus für möglich und, wenn sich in weiteren Versuchen die bei den beiden Furanen festgestellte Autoxydierbarkeit als eine dem Furansystem allgemein zukommende Eigenschaft erweisen wird, für wahrscheinlich. Bei der durch Licht beschleunigten Autoxydation des 2.5-Dimethyl-furans ist ferner zu berücksichtigen, daß die Reaktion sicher als Kettenreaktion verläuft, was sich aus einer vorsichtigen Abschätzung der Quantenausbeute ergab.

Da das Furan gleichzeitig Äther und Dien ist, konnte man eine Reihe von nach Analogien grundsätzlich bestehenden Möglichkeiten für die Autoxydation von Furanen in Betracht ziehen; keine ist jedoch in den vorliegenden Endprodukten verwirklicht. Auch sind in der Autoxydation der Äther und der Äthylenderivate vom Typ des *asymm.* Diphenyläthylens<sup>5)</sup> oder der Linolensäure<sup>6)</sup> keine Analogien für die Formulierung etwaiger Zwischenstufen zu finden. Es kommen demnach, wenn überhaupt für die Zwischenstufen irgendwelche Analogien existieren, nur noch die Reaktionsweisen konjugierter Diene mit Sauerstoff in Frage, d. h. die Anlagerung des Sauerstoffes an das Furan könnte zuerst erfolgen als Diensynthese mit Sauerstoff entweder über IX oder wenigstens über die entsprechende radikalartige Zwischenstufe X.



Eine derartige, der Diensynthese entsprechende Zusammenlagerung von Furan und Sauerstoff kann bei der Bildung des Furanperoxyds aus den in der ersten Mitteilung<sup>1)</sup>



<sup>5)</sup> Staudinger, B. 58, 1075 [1925].

<sup>6)</sup> Franke u. Jerchel, A. 533, 46 [1938].

diskutierten Gründen nicht in Betracht kommen. Bei der zum Diacetyläthylen führenden Autoxydation des Dimethylfurans dagegen läßt sich vorläufig an eine solche Reaktion denken, die über XI bzw. XII unter Abgabe eines Atoms Sauerstoff an ein weiteres Molekül Dimethylfuran möglicherweise über XIII bzw. XIV zum Diacetyläthylen führt, während das abgegebene Sauerstoffatom mit dem ihm zukommenden Dimethylfuranmolekül das noch unbekanntere weitere Autoxydationsprodukt bildet. Damit wäre eine einleuchtende Erklärung gefunden für die Beobachtung, daß sich die Ausbeute an Diacetyläthylen nicht über 50% steigern läßt.

### Beschreibung der Versuche.

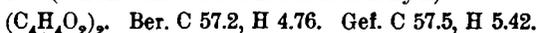
#### 1) Autoxydation von Furan.

a) Gefälltes Furanperoxyd: 200 ccm Furan, die frisch destilliert auf Zusatz von Petroläther keine Trübung gaben, bewahrte ich in einer großen braunen Flasche in Berührung mit Luft auf. Nach 6 Monaten versetzte ich 50 ccm des gelblich gewordenen Präparates mit 70 ccm Petroläther (80—120°) und erhielt eine weiße käsige Fällung, die an der Luft bis zum Verschwinden des Petroläthergeruches getrocknet 2.35 g wog. Das so gewonnene Furanperoxyd zersetzte sich im Schmelzpunktapparat bei 90—100° und verpuffte beim Erhitzen im Reagensglas über freier Flamme.

Eine kleine Menge des Autoxydationsproduktes löste ich in Eisessig und versetzte mit einer Lösung von Kaliumjodid in Essigsäure, worauf sofort Jod freigemacht wurde. Aus der Lösung in Eisessig wurde das Peroxyd durch Wasserzusatz wieder fest ausgeschieden. Das Peroxyd konnte mit Leichtigkeit in Tetrahydrofuran und in Dioxan gelöst werden; die konz. Lösungen sind gelb.

Fehlingsche Lösung wurde beim Erwärmen mit dem Peroxyd deutlich reduziert. Mit Natronlauge gab das Peroxyd allmählich eine Gelbfärbung. Sodapermanganat wurde sofort entfärbt, Brom in Eisessig ebenfalls, jedoch trat auf Zusatz von mehr Brom Zersetzung unter Schwärzung ein. Verdünnen mit Wasser nach der Bromierung führte zu einem nicht näher untersuchten, anscheinend krystallisierenden Körper.

Eine Lösung des Furanperoxyds in Eisessig versetzte ich mit Zinkstaub, worauf unter starker Erwärmung eine Reaktion eintrat. Nach 1 Stde. filtrierte ich ab, fügte einen Überschuß an konz. Ammoniaklösung hinzu und erhielt beim Kochen eine stark positive Fichtenspanprobe durch gebildetes Pyrrol (Nachweis von Succindialdehyd).



Mol.-Gew.-Bestimmungen (kryoskopisch in Dioxan) ergaben an verschiedenen Präparaten schwankende Werte zwischen 172 und 190 ( $C_8H_8O_4$  ber. 168). Ebenso waren die C-H-Werte einigen Schwankungen unterworfen.

b) Harziges Furanperoxyd: 50 ccm frisch destilliertes, völlig farbloses Furan bewahrte ich in einer großen braunen Flasche auf. Außer einer im Verlauf von Monaten immer stärker werdenden Gelbfärbung beobachtete ich am Boden des Gefäßes die Abscheidung eines durchsichtigen Harzes. Nach 11 Monaten ließ ich das Furan bei gewöhnl. Temperatur abdunsten: 2.9 g Autoxydationsprodukt. Zähes Harz, das durch Reiben mit dem Glasstab undurchsichtig wurde, beim Erhitzen im Reagensglas verpuffte und in seinen übrigen chemischen Eigenschaften dem gefällten Furanperoxyd glich

c) „Explosives Furanperoxyd“: 200 ccm Furan wurden mit einem Zusatz von 5 g Calciumchlorid (gekörnt zur Mikroanalyse) unter Sauerstoff geschüttelt. Nach Aufnahme von 208 ccm Sauerstoff, die in 40 Stdn. erfolgte, filtrierte ich ab und versetzte das gelbliche Filtrat mit 200 ccm Petroläther (89—120°). Das Autoxydationsprodukt schied sich als weißer flockiger Niederschlag ab: An der Luft getrocknet 530 mg. Das so gewonnene Furanperoxyd verpuffte auf dem Metallspatel in der Flamme heftig; bereits sehr kleine Mengen explodierten beim Erwärmen im Reagensglas sehr heftig. Das Peroxyd verfärbte sich, auf Filtrierpapier zwischen zwei Uhrgläsern aufbewahrt, rasch und verpuffte nach 8 Tagen nur noch schwach, wenn es im Reagensglas erwärmt wurde. Im Laufe weiterer Tage zerfloß es schließlich völlig (schwacher Aldehydgeruch).

In einem weiteren Autoxydationsversuch erhielt ich aus 130 ccm Furan, die in Ggw. von 3 g Calciumchlorid 264 ccm Sauerstoff in 8 Tagen aufgenommen hatten, durch Fällung mit 170 ccm Petroläther 1.2 g Furanperoxyd. Dieses Präparat zeigte beim Erwärmen nur Verpuffung und war schon nach wenigen Tagen völlig zerflossen.

Eine Probe dieses Furanperoxyds löste ich in Eisessig und versetzte mit Zinkstaub. Unter Aufsieden trat Reaktion ein. Nach 30 Min. filtrierte ich ab und erhielt mit dem Filtrat eine positive Fichtenspanprobe, die auf das Vorhandensein von Succindialdehyd in dem Filtrat schließen läßt. Ein weiterer Teil des Filtrats wurde mit Fehlingscher Lösung erwärmt, die deutlich reduziert wurde.

d) Hydrierung von Furanperoxyd in Tetrahydrofuran: 1.80 g Furanperoxyd (gefällt) löste ich in 50 ccm Tetrahydrofuran, das frisch über Natrium destilliert war und weder mit Fuchsinschwefeliger Säure noch mit schwefelsaurer Kaliumjodid-Lösung eine Färbung gab. Bis auf einen geringen Teil (etwa 50 mg) ging das Präparat in Lösung. Ohne das Ungelöste zu entfernen, hydrierte ich mittels Palladium-Bariumsulfat-Katalysator. In 12 Stdn. waren 448 ccm Wasserstoff aufgenommen; die hydrierte Lösung wurde sodann abfiltriert und die Hauptmenge des Lösungsmittels auf dem Wasserbad abdestilliert. Bei der anschließend durchgeführten Wasserdampfdestillation erhielt ich ein stechend nach Succindialdehyd riechendes Destillat, welches mit Fuchsinschwefeliger Säure die für Succindialdehyd charakteristische Blauviolett-färbung ergab. Eine Probe der so gewonnenen Aldehyd-Lösung versetzte ich mit konz. Ammoniak-Lösung und einem Überschuß Eisessig und kochte. Die Flüssigkeit verfärbte sich braunrot; die Dämpfe gaben positive Fichtenspanreaktion. Die in gleicher Weise mit einer auf anderem Wege hergestellten Succindialdehydlösung angestellte Fichtenspanprobe führte zum gleichen Ergebnis.

Eine kleine Menge der wäbr. Lösung des Hydrierungsproduktes versetzte ich mit etwas Diäthylamin. Unter Braunfärbung trat Zersetzung ein; die gleiche Beobachtung machte ich an wäbr. Succindialdehydlösung.

1 g Phenylhydrazin löste ich in 1 ccm Eisessig und 8 ccm Wasser und fügte einen Teil der Aldehydlösung hinzu. Zunächst entstand eine Trübung, dann schieden sich unter Rotfärbung Tröpfchen ab, die allmählich durchkrystallisierten. Die Krystalle schmolzen nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 124°. Im Gemisch mit Succindialdehyd-bis-phenylhydrazon trat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.

e) Einige weitere Versuche: 50 ccm Furan (frisch dest.) wurden mit 1 ccm autoxydiertem Furan versetzt und unter Sauerstoff geschüttelt. Im Verlauf von 4 Tagen trat eine merkliche Sauerstoffaufnahme nicht ein. Das Präparat blieb farblos und gab beim Versetzen mit Petroläther eine sehr schwache Trübung.

Furan unter Belichtung in Ggw. von Eosin ohne Lösungsmittel autoxydiert: 35 ccm Furan versetzte ich mit 500 mg Eosin und schüttelte unter Belichtung durch eine 100-Watt-Lampe mit Sauerstoff. Nach 8 Tagen betrug die Sauerstoffaufnahme 180 ccm. Beim Öffnen des Gefäßes war ein eigentümlicher Geruch (Maleindialdehyd?) wahrzunehmen; durch Petroläther wurde das gebildete Peroxyd ausgefällt, das durch stark anhaftendes Eosin gelbrot gefärbt schien.

Furanperoxyd und Maleinsäureanhydrid: 15 g Furanperoxyd (gefällt) kochte ich in 20 ccm Tetrahydrofuran (frisch dest.) mit 1.6 g Maleinsäureanhydrid unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Bald trat unter Schwärzung Verbarzung ein, weshalb von einer Aufarbeitung abgesehen wurde.

## 2) Autoxydation von 2,5-Dimethyl-furan (III).

Darstellung von  $\alpha,\beta$ -Diacetyl-äthylen (V): 1000 g 2,5-Dimethyl-furan (reinst, frisch dest.) wurden in Ggw. von 10 g wasserfreiem Calciumchlorid (gekörnt, zur Mikroanalyse) mit Sauerstoff von Atmosphärendruck geschüttelt. Als Lichtquelle diente eine Glühlampe von 300 Watt. Nach Aufnahme von 15.9 l Sauerstoff in 7.75 Stdn. wurde die gelblich gewordene Flüssigkeit vom Calciumchlorid abfiltriert und nach Abtrennung des gebildeten Diacetyläthylens durch Ausfrieren bei  $-80^\circ$  das nicht umgesetzte Dimethylfuran im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei einer Badtemp. von höchstens  $50^\circ$  entfernt. Es verblieb ein Rückstand, 73.5 g, der kein Diacetyläthylen enthält. Ausb. an Diacetyläthylen (Schmp.  $74-76^\circ$ ) 75.2 g entsprechend 47.5% d. Theorie, bez. auf den absorbierten Sauerstoff. Berücksichtigt man, daß pro Mol. aufgenommenen Sauerstoffs nur ein Atom Sauerstoff zur Bildung von Diacetyläthylen führt, so beträgt die Ausbeute 95% d. Theorie. Für die Entstehung des nicht destillierbaren Autoxydationsproduktes gelten annähernd dieselben Verhältnisse (73.5 g gegenüber 75.2 g). Zurückgewonnen wurden 820 g Dimethylfuran.

Rohe Abschätzung der Quantenausbeute zur Feststellung, ob eine Kettenreaktion vorliegt: Unter Vernachlässigung der gleichzeitig verlaufenden Dunkelreaktion und unter der vereinfachenden Annahme, daß das gesamte von der 300-Watt-Lampe (5250 Hlm) ausgesandte Licht monochromatisch von der Wellenlänge 5700 Å (Nhr. = 50 kcal) sei, findet man, daß von der verwendeten Glühlampe in 7.75 Stdn. etwa 1 „Mol“ Lichtquanten geliefert wurden. Hiervon können unter Berücksichtigung der geometrischen Verhältnisse von Lampe und Reaktionsgefäß sicher nicht mehr als 20% in die belichtete Flüssigkeit eingestrahlt worden sein. Von dem eingestrahlenen Licht wird durch das völlig farblose Dimethylfuran sicher nur ein sehr geringer Anteil absorbiert, der mit etwa 10% veranschlagt sei. Dann würden nur etwa 2% des Gesamtlichtstromes absorbiert, d. h. es würden während der genannten Zeit höchstens etwa 0.02 „Mol“ Quanten vom Dimethylfuran aufgenommen worden sein. Da nun hierbei 0.71 Mole  $O_2$  verbraucht wurden, ist die Sauerstoffaufnahme nach den vorstehenden Annahmen mit einer Quantenausbeute von mindestens etwa

$$\frac{0.7}{0.02} = 35$$

verlaufen. Die Annahme, daß die Autoxydation des Dimethylfurans als Kettenreaktion verläuft, ist hiernach sicher berechtigt. Die wirkliche Länge der Reaktionskette dürfte wohl wesentlich größer als 35 sein.