

Erhard Koch und Günther Otto Schenck

Zur photosensibilisierten O₂-Übertragung auf Furan: Isolierung und Eigenschaften des ozonidartigen Furanperoxids bei -100°

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr
(Eingegangen am 11. Januar 1966)

Die durch Rose Bengale photosensibilisierte Reaktion von O₂ mit Furan verläuft bei tiefen Temperaturen als Cycloaddition. Das ozonidartige Furanperoxid C₄H₄O₃ ist oberhalb -90° unbeständig, läßt sich unter -100° als schlagempfindliche, kristalline Substanz isolieren, die bei -10° schmilzt und dann meist explodiert. Es polymerisiert langsam bereits bei -80° und wird durch Triphenylphosphin zu Maleindialdehyd (70%) reduziert. — Das neue Furanperoxid liegt in Methanol bei -50 bis -80° monomer vor. Zwischen -20° (τ ~ 400 Min.) und +20° (τ ~ 2 Min.) reagiert es mit Methanol nach der 1. Ordnung (Aktivierungsenergie 21 kcal/Mol) exotherm (Wärmetönung 34 kcal/Mol) zum Maleinaldehydsäure-pseudoester.

Furan (1) sollte durch Diensynthese mit O₂ das ozonidartige Furanperoxid 2 bilden. Die unsensibilisierte Autoxydation des Furans liefert jedoch das andersartig zusammengesetzte Furanperoxid C₈H₈O₄ (Fur₂O₂)^{1,2}. Auch die unsensibilisierte photochemische Reaktion weiterer Furane mit O₂ verläuft andersartig: Außer peroxidischen Mischpolymeren entstehen Dicarbonylverbindungen der Zusammensetzung FurO³⁻⁵. Es war aber denkbar, daß diese unsensibilisierten Reaktionen mit O₂ über Zwischenprodukte vom Ozonidtyp 2 ablaufen.

Diese Frage gab nach der Entdeckung des Difuranmonoperoxids vor 25 Jahren den Anstoß, die photosensibilisierte Cycloaddition von O₂ an Diene außerhalb der Sterinreihe zu verallgemeinern und am Testfall der durch Chlorophyll, Methylenblau oder Eosin photosensibilisierten Synthese des Ascaridols aus α-Terpinen und O₂ zu einem präparativen Verfahren zu entwickeln^{6,7}.

Das gesuchte ozonidartige Peroxid 2 konnte jedoch zunächst nach dieser Methode nicht erhalten werden. Zwar war die Photosensibilisation auch hier zur spezifischen Lenkung der

1) G. O. Schenck, *Naturwissenschaften* **31**, 387 (1943).

2) G. O. Schenck, *Angew. Chem.* **57**, 101 (1944).

3) G. O. Schenck, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **77**, 661 (1944).

4) G. O. Schenck, *Chem. Ber.* **80**, 289 (1947).

5) G. O. Schenck, *Dtsch. Bundes-Pat. Nr. 875810 vom 27. 6. 1941, ausg. 1953, C. 1954, 6345; Dtsch. Bundes-Pat. Nr. 881193 vom 27. 6. 1941, ausg. 1953, C. A. 50, 5035a (1956), C. 1955, 5415.*

6) G. O. Schenck, *Naturwissenschaften* **35**, 28 (1948).

7) G. O. Schenck, in *Naturwiss. und Medizin in Deutschland 1939—1946 (Fiat-Review of German Science)* **37** (1948); *Preparative Organic Chemistry Part II; Reaktionen mit molekularem Sauerstoff*, S. 167—208, Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung Wiesbaden 1948.

Reaktion mit O₂ geeignet: Es wurde ein Mol O₂ pro Mol Furan aufgenommen, und die Bildung des Difuranmonoperoxids war bei der photosensibilisierten O₂-Übertragung vollständig unterdrückt. Als Produkt entstand in Äthanol jedoch praktisch nur der Maleinaldehydsäure-pseudoäthylester, dessen Bildung über ein zunächst entstehendes **2** plausibel erschien⁸⁻¹⁰. Hierfür sprach auch eine in der Reaktionslösung nachweisbare restliche Peroxidreaktion.

Da aber auch andere Typen photosensibilisierter Reaktionen mit O₂ bekannt sind¹¹, ließ sich die Möglichkeit einer besonderen, für die Furane typischen Oxydationsreaktion nicht ausschließen. Zur Klärung erschienen uns kryochemische Arbeitsmethoden erfolgversprechend.

Daß Furanperoxide vom Ozonidtyp in besonderen Fällen kristallisiert erhalten werden können, haben *Dufraisse* und *Ecary* am Beispiel des Diphenyl-isobenzofuran-peroxids nachgewiesen¹². Dieses war trotz der aromatischen Substituenten im Gegensatz zu Ascaridol besonders labil und explodierte bereits wenig oberhalb +20°.

Um empfindliche Peroxide in noch fluiden Systemen bei tiefen Temperaturen darstellen zu können, haben wir spezielle Photoreaktionsapparate entwickelt¹³⁻¹⁵. Wir fanden, daß die photosensibilisierte O₂-Übertragung auf Furane wie auf zahlreiche andere Verbindungen in geeigneten Lösungsmitteln noch bei Temperaturen bis -160° mit präparativ brauchbarer Geschwindigkeit ablaufen kann. Die Quantenausbeute ist hier im wesentlichen diffusionskontrolliert, da die chemischen Teilprozesse praktisch keine Aktivierungsenergie benötigen (bei Furan $E_A < 0.5$ kcal/Mol)^{13,15-17}. Damit bot sich die Möglichkeit an, bei tiefen Temperaturen unerwünschte thermische Sekundärreaktionen zu unterdrücken und Verbindungen von der Art des erwarteten **2** unzersetzt zu isolieren.

0.1–1.0 molare Lösungen von Furan in Methanol, Toluol oder Mischungen aus Methanol, Propanol und Aceton nehmen bei Gegenwart geeigneter Sensibilisatoren, wie Rose Bengale oder Dinaphthylthiophen, bei -90° bei Belichtung ein Mol Sauerstoff pro Mol Furan auf. Aus den Dampfdrücken der so bestrahlten Lösungen, gemessen bei -80 bis -50°, berechneten wir für den gelösten Stoff Molekulargewichte, die am besten auf monomeres Peroxid von der Zusammensetzung C₄H₄O₃ paßten. Die große Zersetzlichkeit erlaubte herkömmliche Aufarbeitungs- und Analysemethoden nicht.

Wir versuchten, das Peroxid **2** unmittelbar in der Lösung vorsichtig zum Maleinaldehyd (**3**) zu reduzieren. Mit Thioharnstoff¹⁸ trat in der Kälte jedoch keine

8) G. O. Schenck, Liebigs Ann. Chem. **584**, 156 (1953), dort weitere Literaturhinweise.

9) G. O. Schenck und R. Appel, Naturwissenschaften **33**, 122 (1946).

10) N. Hellström, Nature [London] **187**, 146 (1960).

11) G. O. Schenck, Angew. Chem. **64**, 12 (1952).

12) Ch. Dufraisse und S. Ecary, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **223**, 735 (1946).

13) E. Koch, Dissertat., Univ. Göttingen 1957.

14) G. O. Schenck, E. Koch und F. Schaller, Chemie-Ing.-Techn. **34**, 654 (1962).

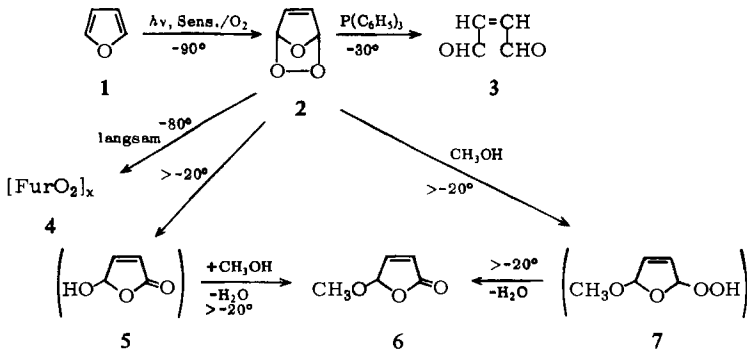
15) G. O. Schenck und E. Koch, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 170 (1960).

16) G. O. Schenck, K. G. Kinkel und E. Koch, Naturwissenschaften **41**, 425 (1954).

17) G. O. Schenck, H. Mertens, W. Müller, E. Koch und G. P. Schiemenz, Angew. Chem. **68**, 303 (1956).

18) G. O. Schenck und D. E. Dunlap, Angew. Chem. **68**, 248 (1956).

Schwefelabscheidung auf, und bei Zugabe von flüssigem SO_2 bei -80° erfolgte eine explosionsartige Verpuffung der (an Furan vor der Belichtung 15-proz.) Lösung. Die gewünschte Reduktion gelang mit Triphenylphosphin^{19, 20}. Der Maleindialdehyd ließ sich als Bis-phenylhydrazon charakterisieren und durch Kochen mit Ammoniumacetat in ein Pyrrolderivat überführen (rote Fichtenspanreaktion!).



Durch Zugabe von Mischungen aus flüssigem Propan und Petroläther zu den photooxydierten, alkoholischen Lösungen von Furan bei Temperaturen unter -100° ließen sich 20% eines kristallinen, fast farblosen Peroxids ausfällen. Dieses bildet nach der Entfernung von Resten des Sensibilisators eine farblose, schlagempfindliche Masse, deren unangenehm peroxidischer Geruch an das Cyclopentadien-peroxid erinnert¹⁸. Sie schmilzt bei ca. -10° und zerfällt dann meist explosionsartig. Durch Lösen in Äther und sofortige Zugabe von Triphenylphosphin konnte das Peroxid mit etwa 70-proz. Ausbeute zum Dialdehyd 3 reduziert werden.

Mit Methanol erfolgt bereits bei -20° Bildung von Maleinaldehydsäure-pseudo-methylester (6). Analoge Reaktionen sind auch von anderen Furanen bekannt^{8, 21, 22}. In Toluol oder Äther gelöst, verwandelt sich 2 oberhalb 0° schnell, in reiner Form bei -80° erst nach einigen Tagen in Polymere (4), die zunächst noch peroxidisch reagieren, sich aber bei Normaltemperatur nicht mehr mit Methanol umsetzen.

Die starke Tendenz zur Umwandlung des Peroxids zeigte sich auch daran, daß es unter sonst gleichen Bestrahlungs- und Aufarbeitungsbedingungen nicht erhalten werden konnte, wenn wir die Belichtung bei -40 statt bei -90° durchführten. Das dabei isolierte Produkt hatte einen wesentlich höheren Schmelzpunkt und neigte nicht zur Explosion; es wurde noch nicht näher untersucht.

Weitere Einsichten in das reaktive Verhalten der Substanz lieferte die Differential-Thermo-Analyse²³. Die praktisch quantitativ zu 6 führende Reaktion mit Methanol in großem Überschuß verläuft nach der 1. Ordnung bei -20 bis $+30^\circ$ und mit einer Temperaturabhängigkeit, die der Arrheniusschen Formel entspricht. Wir berechneten

¹⁹ L. Horner und W. Jurgeleit, Liebigs Ann. Chem. **591**, 138 (1953).

²⁰ L. Horner und H. Hoffmann, Angew. Chem. **68**, 473 (1956).

²¹ K.-H. Schulte-Elte, Dissertat., Univ. Göttingen 1961.

²² J. P. v. d. Merwe und C. F. Garbers, J. South African chem. Inst. **17**, 149 (1964).

²³ E. Koch, Chemie-Ing.-Techn. **37**, 1004 (1965).

eine Wärmetönung von $W = +34$ kcal/Mol, eine Aktionskonstante von $A = 6.3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, eine Aktivierungsentropie von $\Delta S = -4.4$ cal/Mol·Grad und eine Aktivierungsenergie von $E_A = 21$ kcal/Mol. Dies entspricht den Halbwertszeiten $\tau_{20^\circ} = 1.7$ Min., $\tau_{-20^\circ} \sim 400$ Min. und $\tau_{-60^\circ} \sim 1\frac{1}{2}$ Jahre.

Für die Bildung von **6** sind nach den bisherigen Befunden zwei Wege zu diskutieren:

1. Das Furan-endoperoxid (**2**) isomerisiert sich zur Maleinaldehydsäure (**5**), die dann durch Methanol verestert wird.
2. **2** addiert zunächst Methanol zum 5-Hydroperoxy-2-methoxy-2.5-dihydro-furan (**7**), das dann Wasser abspaltet.

Der erste Weg erscheint unwahrscheinlich, weil die freie Maleinaldehydsäure nach früheren Untersuchungen^{9,24)} erst beim Erwärmen in Methanol und bei Gegenwart von Säuren verestert wird. Möglich bleibt noch der Weg zu **6** über das noch nicht beobachtete **7**, dessen substituierte Abkömmlinge bei der photosensibilisierten Reaktion von O_2 mit 2-Methyl-, 2.5-Dimethyl-, Mentho- und Dicyclohexanofuran bereits isoliert wurden^{21,25)}.

Die gemessene Wärmetönung von $+34$ kcal/Mol paßt gut mit der angenommenen Umwandlung des Ozonids in das Pseudoester-System zusammen, die nach derzeitiger Kenntnis der Bindungsenergien mit etwa 50 kcal/Mol exotherm sein sollte. Die Anlagerung von Methanol an das Peroxid **2** zu **7** läßt nur ca. 5 kcal/Mol oder noch weniger erwarten. Führt man die photosensibilisierte O_2 -Übertragung auf Furan wie oben, aber statt in Methanol in Toluol durch, so zeigte eine Probe der belichteten Lösung bei der Differential-Thermo-Analyse qualitativ dasselbe Verhalten wie die methanolische Lösung. Die Wärmetönung war dabei mit $+29$ kcal/Mol etwas geringer als bei der Zersetzung in Methanol, weil die Bildungsenthalpie der freien Maleinaldehydsäure (**5**) über der ihres Methylesters liegt.

Eine weitere Probe der Toluollösung von -80° zeigte bei der Zugabe eines Überschusses von Methanol von gleicher Temperatur keine Temperaturänderung. Eine Addition von Methanol an das Ozonid **2** zu **7** bereits während der Belichtung bei -90° oder unmittelbar danach während der Isolierung des Peroxids müßte daher ein thermoneutraler Vorgang sein ($|\Delta H| < 0.5$ kcal/Mol), was unwahrscheinlich ist. Methanolanlagerung und Wasserabspaltung laufen also wahrscheinlich simultan oder unmittelbar nacheinander oberhalb -20° ab, weshalb das angenommene 5-Hydroperoxy-2-methoxy-2.5-dihydro-furan (**7**) nicht zu fassen ist.

Das reaktive Verhalten des neuen Furanperoxids gegenüber Triphenylphosphin und Methanol, sein Molekulargewicht und die bisher festgestellten physikalischen Eigenschaften stehen damit im Einklang, daß hier das lange gesuchte Furan-endoperoxid **2** und damit das einfachste, vom C-Vierring abgeleitete ungesättigte Ozonid vorliegt. Wir sind damit beschäftigt, die Energetik analoger O_2 -Anlagerungen und Umwandlungen entstandener Peroxide näher zu untersuchen.

24) S. H. Schroeter, R. Appel, R. Brummer und G. O. Schenck, Liebigs Ann. Chem., in Vorbereitung.

25) C. S. Foote, M. T. Wuesthoff, S. Wexler, J. G. Burstain, R. Demy, G. O. Schenck und K.-H. Schulte-Elte, Tetrahedron [London], in Vorbereitung.

Beschreibung der Versuche

Monomeres Furanperoxid (2): 14 g Furan (Schuchardt) wurden unter Zusatz von 400 mg Bengalrosa (3'.4'.5'.6'-Tetrachlor-2.4.5.7-tetraiod-fluorescein, Dinatriumsalz) in 200 ccm eines Gemisches von Methanol, n-Propanol und Aceton (2 : 2 : 1 Vol.) bei -85° (Ringmantel-Apparatur für tiefe Temperaturen^{14, 15, 26, 27}), Lampe Philips HPK 125 W) unter O_2 belichtet. Die Lösung nahm innerhalb 6 Stdn. 4.5 l O_2 mit einer RG_{\max} von 27 ccm O_2 /Min. auf. Danach kam die Reaktion zum Stillstand. Die belichtete Lösung besaß den für Ozonide und Peroxide charakteristischen stechenden Geruch und wurde bis zur weiteren Verarbeitung bei -120° aufbewahrt, da bei längerem Lagern schon bei -85° der Peroxidgehalt abnahm.

Jede Erhöhung der Temperatur der oxydierten Lösung wurde vermieden, da die Lösung besonders bei Konzentrationen $>15\%$ oberhalb ca. -20° explosionsartig verpuffen kann. Die folgenden Operationen wurden deshalb in einer Tiefkühltruhe (Philips, 300 l, bis -180°) durchgeführt, die mit speziellen Vorrichtungen zum präparativen Umgang mit extrem empfindlichen Substanzen versehen ist²⁸).

90 ccm der belichteten Lösung wurden durch Zugabe von 20 ccm auf -100° vorgekühltem Petroläther ($<35^{\circ}$, Merck) und Hinzukondensieren von Propangas auf 250 ccm verdünnt und bei -135° aufbewahrt¹³). Nach 2 Tagen hatte sich ein rötlich-weißer Niederschlag abgeschieden, der auf einer durch flüssige Luft vorgekühlten Fritte abgesaugt und sofort kalt ausgewogen wurde: 5–6 g hygroskopisches Produkt.

Wegen der Unbeständigkeit und Gefährlichkeit des Produktes wurde von dem Versuch, aus dem Filtrat weitere Mengen zu isolieren, abgesehen. Zur Peroxid(Ozonid)-Bestimmung wurden 3.4 g der Substanz schnell noch feucht in 100 ccm auf -70° vorgekühltem Äther gelöst. Davon wurden jeweils 5 ccm in eine auf -5° gekühlte Lösung von 15 ccm Aceton, 10 ccm Eisessig, 10 ccm H_2O und 3 g KJ gegeben, 30 Min. bei Raumtemperatur stehen gelassen und nach Verdünnen mit 25 ccm H_2O mit 0.1 n $Na_2S_2O_3$ gegen Bromphenolblau titriert: 69% Peroxid. Damit beträgt die Gesamtausbeute an isoliertem reinem **2** etwa 20%, bez. auf die O_2 -Aufnahme.

Das bei -100° aufbewahrte feuchte Produkt wurde bei 10^{-3} Torr getrocknet. Durch anschließendes Lösen in Äther von -70° , Filtrieren und Verdampfen des Äthers i. Hochvak. konnte ein vom Sensibilisator befreites, farbloses Pulver erhalten werden, das bei Schlag explodierte und stark peroxidisch reagierte. Beim langsamen Erwärmen eines Kältebades, in dem sich eine Probe in einem Prüfröhrchen befand, beobachteten wir einen Schmp. von ca. -10° unter Bildung einer explosiven, gelbbraunen Flüssigkeit von stechendem Geruch. In jeweils 2 ccm Toluol, Methanol und Äther lösten sich bei -30° etwa 200, 100 bzw. 50 mg der gereinigten Substanz.

Auch bei der analog durchgeführten Belichtung von Furan in Toluol (bei Gegenwart von Dinaphthylthiophen als Sensibilisator) läßt sich das Produkt, allerdings nur mit ca. $1/10$ der obigen Reaktionsgeschwindigkeit, darstellen. Wird die Temperatur der belichteten Lösung längere Zeit auf -90° gehalten, so fällt jedoch ein großer Teil des Peroxids bereits ohne Zugabe weiterer Lösungsmittel aus. Führten wir die Darstellung des Produktes in Methanol wie oben beschrieben, aber bei -40° durch, so fielen bei gleicher Aufarbeitung ebenfalls feste Produkte an, die jedoch nicht explosiv waren.

²⁶) G. O. Schenck, Dechema-Monographien **24**, 105 (1955).

²⁷) G. O. Schenck, in A. Schönberg, Präparative organische Photochemie, S. 210, Springer-Verlag, Berlin 1958.

²⁸) Eine nähere Beschreibung der darin befindlichen Apparaturen ist in Vorbereitung.

Molekulargewichtsbestimmung des monomeren Peroxids: Wegen der Unbeständigkeit von **2** wandten wir zur Molekulargewichtsbestimmung das folgende, an zahlreichen Substanzen erprobte, empirische Verfahren an:

Die methanolische Belichtungslösung wurde sofort nach der Bestrahlung in eine Destillationsapparatur gepumpt, die in der oben erwähnten Kühltruhe²⁹⁾ untergebracht war. Zur Beheizung der Blase diente eine Pilzheizhaube, zur Kühlung der Vorlage der im Schrank zirkulierende Kaltluftstrom (−95°) und zur Vakuumerzeugung eine Rotationspumpe (DK6 der Fa. Heraeus).

Während der Destillation wurde der Druck über der Lösung durch Veränderung der Blasenbeheizung konstant auf 0.4 oder 0.1 Torr gehalten und die Temperatur der Flüssigkeit registriert. Vorversuche an vergleichbaren, nicht assoziierten Substanzen hatten ergeben, daß bei Methanol als Solvens die Siedepunktserhöhung gegenüber dem reinen Lösungsmittel auch während der Destillation der Molarität etwa proportional ist²⁹⁾.

$$\begin{aligned} \Delta T &= E \cdot c & c & \text{ in Mol/l} \\ E_{0,1 \text{ Torr}} &= 53 \pm 5 & E & \text{ Konstante [Grad} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot l] \\ E_{0,4 \text{ Torr}} &= 51 \pm 2 \end{aligned}$$

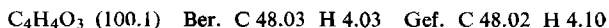
Durch Volumenmessungen des Destillats ließ sich die Gültigkeit der Formel leicht kontrollieren.

Bei einem Einsatz von 0.1 Mol Furan in 150 ccm Methanol erhielten wir

$$M_{\text{Gelöstes}} = 120 \pm 20 \text{ (ber. 100)}$$

Wahrscheinlich war bereits etwas polymeres Peroxid entstanden, da die Temperatur zur Bildung eines verlässlichen Mittelwertes bis auf ca. −50° gesteigert werden mußte und die Messung erst ca. 3 Stdn. nach dem Ende der vorausgegangenen Belichtung abgeschlossen war.

Umwandlungsprodukt: 100 mg **2** blieben, in 10 ccm Äther bei −30° gelöst, 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen. Nach Verdampfen des Äthers verblieb ein schmieriges Produkt (**4**) vom Schmp. ~340° (Zers. ab 310°) und peroxidischer Reaktion, die aber nach einigen Stdn. verlorenging.



Es kann sich nicht um die bereits beschriebenen, glukosidartig verknüpften dimeren Maleinsäureanhydride handeln, die bereits bei 130 bzw. 170° schmelzen²⁴⁾.

Maleinaldehydsäure-pseudomethylester (6): Nach Lösen von 0.50 g **2** in 2 ccm *Methanol* bei −30° erwärmte sich die Lösung bis ca. +50°, anstelle des Peroxidgeruchs trat Geruch nach *Formaldehyd* auf. Die Lösung wurde i. Vak. bei Raumtemperatur zur Trockne eingedampft. Zurück blieben 0.47 g charakteristisch riechendes **6**.

Oxim: Schmp. 130–131° (Lit.⁸⁾: 131°), Misch-Schmp. mit authent. Präparat ohne Depression.

Differential-Thermo-Analyse der Reaktion von 2 mit Methanol: 5 ccm einer bei −80° wie oben unter O₂ belichteten Lösung von 2.5 ccm *Furan* und 125 mg *Rose Bengale* in 250 ccm *Methanol* wurden in einen auf −80° vorgekühlten „Differential-Mikroreaktor“²³⁾ gegeben. Dieser besteht aus einem kühl- und heizbaren Aluminiumblock mit Bohrungen, in denen sich zwei gleiche Reagenzgläser befinden: Eines für die Probe, das andere für 5 ccm unbelichtete Vergleichslösung. Die Spannungsdifferenz zwischen zwei in den Gläsern angebrachten Thermoelementen wurde mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer-Kompensations-

²⁹⁾ Vgl. A. Weissberger, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. 4, Distillation, 2nd ed., Interscience Publ., New York 1965.

schreiber (Kipp und Zonen, Typ BD, Meßbereiche 0.05–2.5 mV) registriert. Beim Erwärmen des Blocks ($1/2-1$ Grad/Min.) zeigte sich bei etwa -20° der Beginn einer exothermen Reaktion 1. Ordnung mit einem Maximum der Temperaturdifferenz bei $+21^\circ$. Die Reaktionsenthalpie ergab sich zu

$$\Delta H = c \cdot C_p \int_0^{\infty} \Delta T dt = -34 \text{ kcal/Mol (bez. auf das mit O}_2 \text{ umgesetzte Furan)}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k erhielten wir nach der Formel³⁰⁾

$$k(T) = \frac{\frac{d\Delta T}{dt} + c\Delta T}{c \int_t^{\infty} \Delta T \cdot dt - \Delta T}$$

T = absol. Temperatur

ΔT = Temperaturdifferenz zwischen den Gläsern

c = temperaturabhängiger Faktor

C_p = Wärmekapazität von Probe incl. Meßglas

Zwischen $\ln k$ und $1/T$ besteht eine lineare Beziehung entsprechend einer Aktivierungsenergie von 21 kcal/Mol und einer Aktionskonstante von $6.3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

Ein Versuch mit einer zweiten Probe, die 18 Std. bei -80° aufbewahrt worden war, zeigte in den k -Werten befriedigende Übereinstimmung. Die Wärmetönung hatte jedoch wegen Polymerisation von **2** um ca. 15% abgenommen.

Differential-Thermo-Analyse der Umwandlung von 2 in Toluol: 5 ccm einer bei -75° wie oben belichteten Lösung von Furan in Toluol wurden wie im vorigen Abschnitt thermochemisch untersucht. Wiederum erfolgte im Temperaturbereich ca. -10 bis ca. $+30^\circ$ eine exotherme Reaktion mit einem Maximum bei $+20^\circ$ und einer Reaktionsenthalpie von ca. -29 kcal/Mol. Eine weitere Probe der belichteten Lösung wurde ebenso wie die gleiche Menge der unbelichteten Vergleichslösung im Differentialkalorimeter bei -80° mit je 1 ccm temperiertem Methanol versetzt. Es erfolgte keine Temperaturänderung. Erst beim Erwärmen auf -20° trat die bereits beschriebene exotherme Reaktion auf.

Maleindialdehyd-bis-phenylhydrizon: 4 g **2** wurden bei -70° tropfenweise mit einer auf -70° vorgekühlten Lösung von 18 g Triphenylphosphin in 130 ccm Äther reduziert. Nach mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur, Abdampfen des Lösungsmittels, Lösen des Rückstandes in Wasser und Abtrennen von Triphenylphosphinoxid zeigte sich beim Kochen mit Ammoniumacetat eine starke, rote Farbreaktion an einem mit konz. Salzsäure befeuchteten Fichtenspan. ca. 70% des zu erwartenden Maleindialdehyds (**3**) ließen sich als Phenylhydrizon fällen, Schmp. 174° (Aceton/Methanol).

$C_{16}H_{16}N_4$ (264.2) Ber. C 72.70 H 6.10 N 21.20 Gef. C 73.35 H 6.20 N 21.36

6 war in der Lösung mit Hydroxylamin-hydrochlorid nicht mehr nachzuweisen.

Auch nach analog durchgeführter direkter Reduktion der kalten Belichtungslösung konnte das Phenylhydrizon isoliert werden.

³⁰⁾ H. J. Borchardt und F. Daniels, J. Amer. chem. Soc. **79**, 41 (1957).