

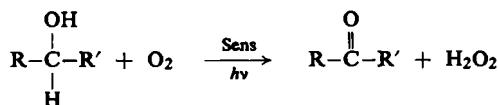
GÜNTHER OTTO SCHENCK, HANS-DIETER BECKER¹⁾,
 KARL-HEINZ SCHULTE-ELTE und
 CARL HEINRICH KRAUCH

Mit Benzophenon photosensibilisierte Autoxydation von sek. Alkoholen und Äthern. Darstellung von α -Hydroperoxyden

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr
 (Eingegangen am 1. August 1962)

Die durch Benzophenon primär dehydrierend photosensibilisierte Autoxydation von sek. Alkoholen führt durch R-H-substituierende Addition von O₂ glatt zu den bisher unbekannten α -verzweigten [α -Hydroxy-alkyl]-hydroperoxyden²⁾. Die Reaktion wurde auf die Darstellung von Ätherhydroperoxyden ausgedehnt. — Der Bäckströmsche Reaktionsmechanismus wird unter Berücksichtigung der bisher übersehenen Reaktionen modifiziert.

Für die durch Ketone und Chinone photosensibilisierte Autoxydation von Alkoholen war bisher bekannt, daß die entsprechenden Carbonylverbindungen und H₂O₂ nach folgender Bruttogleichung³⁾ entstehen:



Nachdem wir die mit Benzophenon photosensibilisierte Addition von Isopropylalkohol an Maleinsäure zu Terebinsäure⁴⁾ gefunden hatten, erwarteten wir anstelle des bisher angenommenen Oxydationsprozesses eine der Terebinsäuresynthese analoge R-H-substituierende Addition von O₂ an α -C—H von sek. Alkoholen und Äthern. Dabei sollten aus den sek. Alkoholen die bisher unbekannten α -verzweigten [α -Hydroxy-alkyl]-hydroperoxyde entstehen. Im Gegensatz zu den Aldehyden bilden Ketone (mit Ausnahme der α -Halogen-cyclohexanone⁵⁾) mit H₂O₂ keine monomeren Addukte⁶⁾.

C. H. BAMFORD und M. J. S. DEWAR⁷⁾ hatten bei der mit verschiedenen Textilfarbstoffen photosensibilisierten Autoxydation von Tetralin Tetralinhydroperoxyd gefunden. Aus diesen Befunden zogen die Autoren den Schluß, daß bei der durch Textilfarbstoffe photosensibilisierten oxydativen Zerstörung der Cellulose Hydroxyhydroperoxyde auftreten müßten.

- 1) G. O. SCHENCK und H.-D. BECKER, Angew. Chem. 70, 504 [1958].
- 2) FARBWERKE HOECHST AG. (Erf. G. O. SCHENCK und H.-D. BECKER) D. A. S. Nr. 1076688, angemeldet am 20. 6. 1958, C. 1960, 15905.
- 3) H. L. J. BÄCKSTRÖM, The Svedberg Festschrift, S. 45, Uppsala 1944.
- 4) G. O. SCHENCK, G. KOLTZENBURG und H. GROSSMANN, Angew. Chem. 69, 177 [1957]; FARBWERKE HOECHST AG (Erf. G. O. SCHENCK) D. A. S. 1063142, C. 1960, 4929; Dissertation. G. KOLTZENBURG, Univ. Göttingen 1955.
- 5) M. S. KHARASCH und G. SOSNOVSKY, J. org. Chemistry 23, 1322 [1958].
- 6) E. G. E. HAWKINS, Organic Peroxides, E. u. F. F. Spon, London 1961.
- 7) J. Soc. Dyers Colourists 65, 674 [1949].

Daten der [α -Hydroxy-alkyl]-hydroperoxyde

$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{OOH} \end{array}$	% d. Th. Ausb. bez. O ₂ - Aufnahme	Sdp. °C/Torr	n_B^{20}	d_4^{20}	OH-Valenz- schwingung [cm ⁻¹]	1. OH-Oberschwingung [cm ⁻¹]
I: R = R' = CH ₃	25*)	nicht bestimmbar, explodiert	1.4183	nicht gemessen	3425	nicht gemessen, da zersetzt
II: R = CH ₃ , R' = C ₂ H ₅	23	59/0.8	1.4420	1.1003	3390	6960
III: R = CH ₃ , R' = C ₃ H ₇	16	29/0.1	1.4402	1.0533	3333	6960
IV: R = R' = C ₂ H ₅	18	33/0.1	nicht gemessen	nicht gemessen	3390	nicht gemessen nicht gemessen

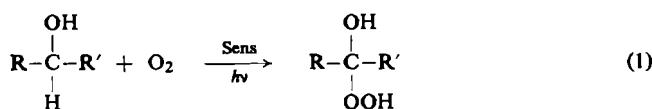
*) Ferner 5.7% des α,α' -Bis-hydroperoxy-diisopropylperoxyds. Diese Verbindung wurde von uns in unserer Mitteilung¹⁾ als neu angesehen, sie war aber bereits von R. CRIEGE⁸⁾ beschrieben. Wir danken Herrn Professor CRIEGE für den Hinweis.

⁸⁾ R. CRIEGE und K. METZ, Chem. Ber. **89**, 1714 [1956].

Zur Darstellung der [α -Hydroxy-alkyl]-hydroperoxyde belichteten wir die entsprechenden Alkohole in Gegenwart von Benzophenon mit Quecksilber-Hochdruckbrennern in Glasapparaturen bei $10-20^\circ$ unter O_2 . Bei ca. 20-proz. Umsatz brachen wir die Belichtungen ab. In den meist gelblich gefärbten Lösungen ließen sich bis 92% des aufgenommenen Sauerstoffs als akt. O_2 jodometrieren. Den unverbrauchten Alkohol zogen wir bei $20-30^\circ$ Badtemperatur im Vakuum in eine Kühlfaile ab. Im Kondensat befanden sich dann 5-20%, im Rückstand um 60% des aufgenommenen Sauerstoffs in peroxydischer Form. Durch Hochvakuumdestillation erhielten wir die [α -Hydroxy-alkyl]-hydroperoxyde I-IV (vgl. Tab.) in Ausbeuten um 20% als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten. Die in Alkohol leicht und in Benzol schwer löslichen Peroxyde riechen charakteristisch (Chlorkalk); sie ätzen die Haut wie H_2O_2 . Mit Peroxyd-Reagenzien zeigen sie alle charakteristischen Reaktionen. (*Vorsicht bei der Destillation!* Es können heftige Explosionen eintreten, auch bei der C,H-Analyse.)

Die IR-Spektren ließen sich nur an Filmen zwischen KBr-Platten in Teflon-Gehäusen mit Teflon-spacers⁹⁾ messen, da die Peroxyde in Berührung mit Metallteilen stürmisch zersetzt werden. Die frisch bereiteten [α -Hydroxy-alkyl]-hydroperoxyde zeigen keine Absorption zwischen 1700 und 1730/cm. Bei Raumtemperatur bildet sich jedoch im Verlauf weniger Stunden eine Carbonylbande bei 1720/cm aus. Die Wellenzahlen der OH- und OOH-Banden sind in der Tabelle aufgeführt (vgl. l. c.^{10,11)}).

Die photosensibilisierte Autoxydation der Alkohole verläuft somit entsprechend der Bruttogleichung:



Prinzipiell gleichartig erreichten wir die R-H-substituierende Addition von O_2 an Äther durch Photosensibilisation mittels Benzophenon. Die Reaktion erlaubt z. B. die präparative Darstellung des *Tetrahydrofuran- α -hydroperoxyds*^{12,13)} mit sichtbarem Licht in Glasapparaturen. Auf gleiche Weise erhielten wir das *Dioxan-hydroperoxyd*¹⁴⁾. In einer Nebenreaktion, die bei der Verarmung an O_2 in den Vordergrund tritt, entstand durch substituierende Addition von Benzophenon an Dioxan das Dioxanyl-diphenyl-carbinol, das so photochemisch leicht zugänglich wird. Auch zur Darstellung des *Isochromanyl-hydroperoxyds*¹⁵⁾ erwies sich die photosensibilisierte Reaktion als geeignet.

Neue Ätherhydroperoxyde erhielten wir aus Di-n-butyläther und Diisoamyläther. Bei der photosensibilisierten Autoxydation von Methylbutyläther und Diisopropyläther entstanden jedoch infolge weiterer Umwandlungen 1-Hydroperoxy-1-hydroxybutan bzw. 2-Hydroperoxy-2-hydroxy-propan (I).

⁹⁾ Für die Herstellung danken wir Herrn H. BORNEMANN.

¹⁰⁾ G. O. SCHENCK und K.-H. SCHULTE-ELTE, Liebigs Ann. Chem. **618**, 185 [1958].

¹¹⁾ R. T. HOLMAN und P. R. EDMONSON, Analyt. Chem. **28**, 1533 [1956].

¹²⁾ R. TANNENBERGER, Dissertat. Techn. Hochschule Karlsruhe 1945.

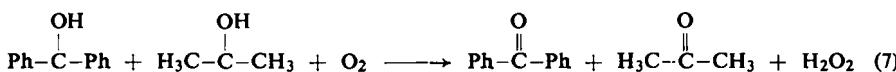
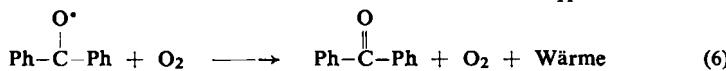
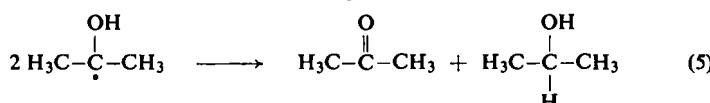
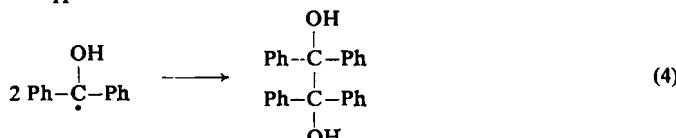
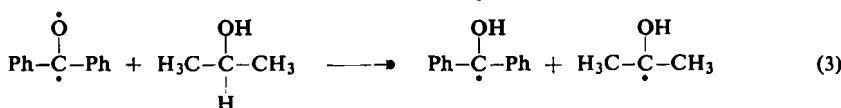
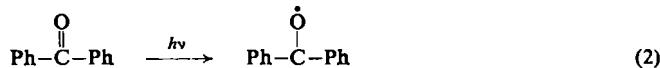
¹³⁾ A. ROBERTSON, Nature [London] **162**, 153 [1948].

¹⁴⁾ E. K. WARFOLOMEJEW und S. G. SOLOTOWA, Ukrain. chem. J. **25**, 708 [1959]; C. A. **54**, 14254f [1960].

¹⁵⁾ A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. **90**, 1082 [1957].

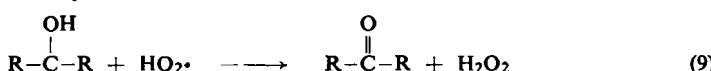
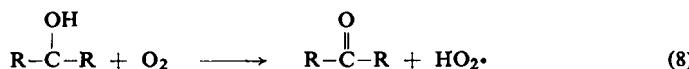
DISKUSSION DES REAKTIONSMECHANISMUS

Beim Belichten von Benzophenon in Alkoholen unter O₂-Ausschluß entstehen Benzpinakon und die dem Alkohol jeweils entsprechende Carbonyl-Verbindung¹⁶⁾. In Gegenwart von Sauerstoff tritt an die Stelle der Pinakonbildung eine photosensibilisierte Oxydation der Alkohole. W. D. COHEN¹⁷⁾, J. BOESEKEN¹⁸⁾ und A. BERTHOUD¹⁹⁾ erhielten die entsprechende Carbonylverbindung und Wasser. Dagegen fand H. L. J. BÄCKSTRÖM³⁾, daß aus Isopropylalkohol bei dieser Reaktion Aceton und H₂O₂ in nahezu äquimolaren Mengen entstehen. Er gab folgende Teilreaktionen an:



Bereits früher⁴⁾ (vgl. auch l. c.²⁰⁾) war es uns gelungen, die nach (3) gebildeten Semipinakonradikale durch die Additionsreaktion an Maleinsäure zu Terebinsäure abzufangen.

Für den Fall der durch Anthrachinon-disulfonat-(2.6) photosensibilisierten Autoxydation von alkalischem Äthanol formulierten J. L. BOLLAND und H. R. COOPER²¹⁾ eine H₂O₂-Bildung entsprechend:



¹⁶⁾ G. CIAMICIAN und P. SILBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1530 [1901]; **44**, 1554 [1911].

¹⁷⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **39**, 243 [1920].

¹⁸⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **40**, 433 [1921].

¹⁹⁾ A. BERTHOUD, Helv. chim. Acta **16**, 592 [1933]; A. BERTHOUD und D. PORRETY, ebenda **17**, 694 [1934].

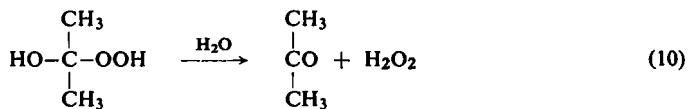
²⁰⁾ J. N. PITTS JR., R. L. LETSINGER, R. P. TAYLOR, J. M. PATTERSON, G. RECKTENWALD und R. B. MARTIN, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1068 [1959].

²¹⁾ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **225**, 405 [1954]; Nature [London] **172**, 413 [1953].

Die Autoren diskutierten auch eine Addition von O_2 an Semipinakonradikale, hielten aber die Bildung von Hydroxy-hydroperoxyden für unwahrscheinlich.

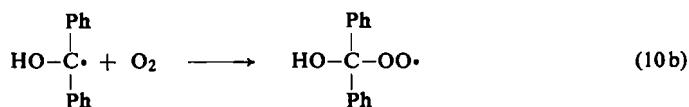
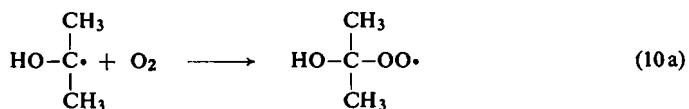
PRITS und Mitarb.²⁰⁾, die ebenfalls die durch Benzophenon photosensibilisierte Reaktion von Isopropylalkohol mit O_2 untersuchten, konnten nur 5% des aufgenommenen O_2 als Peroxyd nachweisen. Für die angenommene Bildung von Aceton und H_2O_2 formulierten die Autoren jedoch einen Weg über (8) und (9) anstelle von (7).

Die zunächst entstehenden [α -Hydroxy-alkyl]-hydroperoxyde zerfallen, wie wir in dieser Untersuchung fanden, unter dem Einfluß geringer Mengen Wasser zu H_2O_2 und Keton:

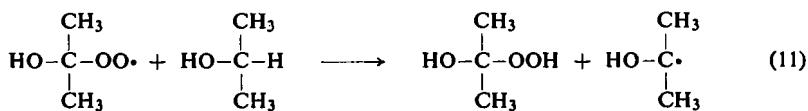


Da also bisher die eigentlichen Produkte der durch Benzophenon photosensibilisierten Reaktionen der Alkohole mit O_2 übersehen worden waren, konnte die Bildung von H_2O_2 und den entsprechenden Ketonen nicht richtig gedeutet werden.

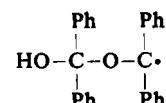
In der mit O_2 gesättigten Lösung sollten beide nach (3) entstandenen Semipinakonradikale mit O_2 reagieren (10a, 10b).



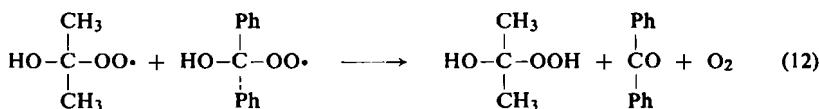
Über die zum Endprodukt der Bruttogleichung (1) führenden weiteren möglichen Propagations- und Terminationsreaktionen ist jedoch noch nicht genug bekannt. Für die Bildung der [α -Hydroxy-alkyl]-hydroperoxyde ist notwendig, daß die nach (10a) entstehenden Hydroxy-hydroperoxo-Radikale von einem H-Donator Wasserstoff übernehmen. Dies kann entweder in einer Propagationsreaktion durch univalente Dehydrierung eines nichtradikalischen H-Donators, also des Alkohols selbst, geschehen; in diesem Falle käme es zur Kettenreaktion (11):



Oder das Hydroxy-hydroperoxo-Radikal reagiert in einer Terminationsreaktion, die beim Vorliegen von Reaktionsketten gleichzeitig Kettenabbruch ist, mit einem monoradikalischen H-Donator. Im einfachsten Falle könnte dieser das Semibenzpinakonradikal aus (3) sein. Wahrscheinlich wird diese Rolle aber entweder von einem Monoaddukt-Radikal der nebenstehenden Art^{21a)} oder von dem Hydroxy-hydroperoxo-Radikal aus (10b) entsprechend (12) übernommen.



^{21a)} G. O. SCHENCK, W. MEDER und M. PAPE, Proc. 2 nd. Internat. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy **29**, 352 [1958].



Die Abschätzung der praktischen Quantenausbeuten ergab für die Alkohole Werte um $\varphi = 1$, für die Äther bis $\varphi = 20$. Diese Zahlen lassen jedoch noch keinen Rückschluß auf die Kettenlänge zu, da sie über die Quantenausbeute der Startreaktion (3)²⁰ ermittelt sind. Unter O₂ findet jedoch noch (6) statt, deren Anteil nicht bekannt ist.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Belichtungen erfolgten in der früher beschriebenen Apparatur²²⁾ mit wassergekühltem Lampentauchschacht aus Glas, Brenner: HPK 125 W Philips. Der im Kreislauf geführte Sauerstoff wurde vor Eintreten in die Begasungsfritte in einem Trockenturm mit Calciumchlorid getrocknet. Die Ansätze färbten sich während der Belichtung leicht gelblich. Die Alkohole wurden jeweils frisch destilliert verwendet. Die Bestimmung des Gehaltes an aktivem Sauerstoff erfolgte jodometrisch. Die im folgenden beschriebenen Hydroperoxyde sind z. T. sehr explosiv, daher ist beim Experimentieren *äußerste Vorsicht* geboten. (Explosionsschutz, nur Wasserbad verwenden!).

2-Hydroperoxy-2-hydroxy-propan (I): 78 g *Isopropylalkohol* (Badische Anilin- & Soda-Fabrik, n_{D}^{20} 1.3770, Sdp. 82°), in dem 1.5 g *Benzophenon* (Merck, Schmp. 48°) gelöst waren, nahmen bei 12° in 17.7 Stdn. 3.9 l O₂ auf. Reaktionsgeschwindigkeit (RG): von 7—2.6 ccm O₂/Min. Die belichtete Lösung reagierte mit Bleitetraacetat in Eisessig unter starker O₂-Entwicklung. 82% des aufgenommenen Sauerstoffs wurden als akt. O₂ titriert und das 2,4-Dinitro-phenylhydrazen des *Acetons* in 92% d. Th. gefällt. Die belichtete Lösung wurde bei Raumtemperatur/0.1 Torr eingeengt und das Destillat in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle kondensiert; hierin ließen sich 8.4% des akt. O₂ der belichteten Lösung sowie 13% d. Th. Aceton nachweisen. Der Rückstand wurde bei 0.01 Torr abgezogen (Badtemperatur 20—25°), wobei 0.6 g α,α' -Bis-hydroperoxy-diisopropylperoxyd (Schmp. 37°, Schmp.⁸⁾ 34—35°) im Kühler auskristallisierten. Als „Destillat“ fanden wir 4 g I (25% d. Th. bez. O₂-Aufnahme). n_{D}^{20} 1.4183.

C₃H₈O₃ (92.1) Ber. C 39.12 H 8.76 Gef. C 38.64 H 10.23 akt. O₂: 98% d. Th.

2,4-Dinitro-phenylhydrazen des Acetons: 70% d. Th. (direkt gefällt ohne Reduktion).

2-Hydroperoxy-2-hydroxy-butanol (II): 148 g *Butanol-(2)* (Merck, n_{D}^{20} 1.3970, Sdp. 99—100°) mit 1.1 g *Benzophenon* nahmen in 38 Stdn. 4.5 l O₂ auf. RG: von 6.8—1.18 ccm O₂/Min. Akt. O₂ in der Lösung 92% d. Th. Nach Einengen bei 30°/1 Torr lieferte Destillation 5 g II (23.4% d. Th. bez. O₂-Aufnahme), n_{D}^{20} 1.4420, Sdp._{0.8} 59°, d_4^{20} 1.1003.

C₄H₁₀O₃ (106.1) Ber. C 45.27 H 9.50 Gef. C 46.43 H 8.82

Mol.-Gew. 118.5 (kryoskop. in Eisessig) akt. O₂: 98% d. Th.

Bei der katalyt. Hydrierung mit Pd/BaSO₄-Katalysator beobachteten wir eine H₂-Aufnahme von 102% d. Th. Aus der Hydrierlösung fällten wir das 2,4-Dinitro-phenylhydrazen des *Methyläthylketons* in 98-proz. Ausb. (bei direkter Fällung 60% d. Th. Ausb.).

2-Hydroperoxy-2-hydroxy-pentan (III): 40 g *Pentanol-(2)* (Schuchardt, n_{D}^{20} 1.4076, Sdp. 118.5°), mit 487 mg *Benzophenon* versetzt, nahmen in 31 Stdn. 1.7 l Sauerstoff auf. RG: von 1.57—0.96 ccm O₂/Min. In der belichteten Lösung waren 50% des aufgenommenen Sauer-

²²⁾ G. O. SCHENCK, Dechema Monogr. 24, 105 [1955].

stoff als akt. O₂ titrierbar. Nach Einengen (25°/0.01 Torr) lieferte die Hochvakuum-Destillation 1.5 g III (16% d. Th. bez. O₂), n_{D}^{20} 1.4402, Sdp._{0.1} 26–29°, d_{4}^{20} 1.0534.

C₅H₁₂O₃ (120.2) Ber. C 49.98 H 10.07 Gef. C 51.25 H 9.89
Mol.-Gew. 117 (kryoskop. in Benzol) akt. O₂: 98.9% d. Th.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon des Methylpropylketons: 66% d. Th. (direkt gefällt).

3-Hydroperoxy-3-hydroxy-pentan (IV): 41.5 g *Pentanol-(3)* (Schuchardt, n_{D}^{20} 1.4110, Sdp. 115–116°), versetzt mit 0.8 g *Benzophenon*, nahmen beim Belichten wie oben in 57 Stdn. 2.25 l *Sauerstoff* auf. RG: von 3.3–0.98 ccm O₂/Min. In der belichteten Lösung waren 77% des aufgenommenen O₂ als akt. O₂ titrierbar. Mit Bleitetraacetat in Eisessig erfolgte heftige O₂-Entwicklung. Nach Einengen bei 25°/0.01 Torr lieferte die Hochvakuum-Destillation 2.18 g IV (18% d. Th. bez. O₂-Aufnahme) Sdp._{0.1} 33°.

C₅H₁₂O₃ (120.2) Ber. C 49.98 H 10.07 Gef. C 50.38 H 10.69
akt. O₂: 72.5% d. Th.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon des Diäthylketons: 58% d. Th. (direkt gefällt).

Tetrahydrofuran-a-hydroperoxyd^{12,13)}: Tetrahydrofuran (Badische Anilin- & Soda-Fabrik, über Na destilliert, Sdp. 66°) zeigt bei Belichtung ohne Sensibilisator bei 12° während 30 Min. keine Sauerstoffaufnahme. 88 g *Tetrahydrofuran*, in dem 1.5 g *Benzophenon* gelöst waren, nahmen in 28.5 Stdn. 13.38 l O₂ auf. RG: von 40–10 ccm O₂/Min. Nach Abdestillieren des unverbrauchten Tetrahydrofurans ergab die Hochvakuum-Destillation des Rückstandes 28.6 g des Hydroperoxyds (46% d. Th. bez. O₂-Aufnahme), n_{D}^{20} 1.4455, Sdp._{0.01} 45–50°.

Dioxan-hydroperoxyd¹⁴⁾: Dioxan (Merck, über Na destilliert, Sdp. 101°, gegen KJ/Eisessig peroxydfrei) zeigt bei Belichtung ohne Sensibilisator bei 15° während 30 Min. keine Sauerstoffaufnahme. Eine Lösung von 2.5 g *Benzophenon* in 103 g *Dioxan* nahm dagegen in 37.5 Stdn. 11.05 l *Sauerstoff* auf. RG: von 23.3–4.8 ccm O₂/Min. Die Hochvakuum-Destillation lieferte 4.6 g (9.6% d. Th. bez. O₂-Aufnahme) an Hydroperoxyd, n_{D}^{20} 1.4390, Sdp._{0.01} 45.5°.

Aus dem Destillationsrückstand isolierten wir 320 mg *Dioxanyl-diphenyl-carbinol*, Schmp. 167–168°, 8.6% d. Th. bez. Benzophenon (aus anderen Ansätzen 37% d. Th.).

C₁₇H₁₈O₃ (270.3) Ber. C 75.53 H 6.71 Gef. C 75.78 H 6.66
Mol.-Gew. 278 (ebullioskop. in Chloroform)

Isochromanyl-hydroperoxyd¹⁵⁾: 50 g *Isochroman*, Sdp. 59°, n_{D}^{20} 1.5448, in dem 3 g *Benzophenon* gelöst waren, wurden 9 Stdn. bis zur Aufnahme von 1.28 l O₂ belichtet. RG: von 3.3–2.3 ccm O₂/Min. Aufarbeitung nach RIECHE ergab 5 g Hydroperoxyd (52% d. Th. bez. O₂-Aufnahme).

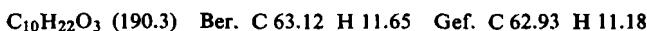
a-Hydroperoxy-di-n-butyläther: Eine Lösung von 2 g *Benzophenon* in 61 g *Di-n-butyläther* (Wacker, über Na destilliert, Sdp.₁₄ 36°, n_{D}^{20} 1.3988) nahm in 30 Stdn. 7.57 l *Sauerstoff* auf. RG: von 10–4.6 ccm O₂/Min. Akt. O₂ = 31.3% d. Th. bez. O₂-Aufnahme. Beim Aufbewahren der Lösung im Kühlzrank schied sich Wasser ab. Nach Abziehen des unverbrauchten Äthers bei 25°/10 Torr ergab die Hochvakuum-Destillation 3.5 g Hydroperoxyd (6.4% d. Th. Ausb. bez. O₂-Aufnahme), n_{D}^{20} 1.4331, Sdp._{0.1} 62°.

C₈H₁₈O₃ (162.2) Ber. C 59.23 H 11.18 Gef. C 59.10 H 10.53
Mol.-Gew. 170 (kryoskop. in Benzol) akt. O₂: 96.5% d. Th.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon des Butyraldehyds: 82.5% d. Th.

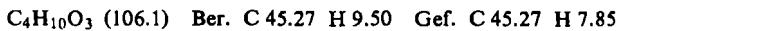
a-Hydroperoxy-diisoamyläther: 67 g *Diisoamyläther* (Merck, über Na destilliert, Sdp. 172–174°, n_{D}^{20} 1.4968), in dem 2 g *Benzophenon* gelöst waren, nahmen in 23.7 Stdn. 6.17 l O₂

auf. RG: von 14.6—4.3 ccm O₂/Min. Während der Belichtung schieden sich Wassertropfen ab. Aufarbeitung durch Hochvakuum-Destillation ergab 4 g Hydroperoxyd (7.8% d. Th. bez. O₂-Aufnahme), n_D^{20} 1.4402, Sdp._{0.05} 50—60°.



2.4-Dinitro-phenylhydrazen des Isovaleraldehyds: 65% d. Th. Ausb.

Photooxydation von Methylbutyläther: 74 g *Methylbutyläther* (über Na destilliert, Sdp. 70.5°, n_D^{20} 1.3742), versetzt mit 2 g *Benzophenon*, nahmen in 36.25 Stdn. 3.36 l *Sauerstoff* auf. RG: von 13.3—1.5 ccm O₂/Min. Einengen und Hochvakuum-Destillation lieferte 2.41 g *I-Hydroperoxy-I-hydroxy-butan* (15% d. Th. bez. O₂-Aufnahme), n_D^{20} 1.4438, Sdp._{0.1} 40°.



Mol.-Gew. 90 (kryoskop. in Eisessig) akt. O₂: 103% d. Th.

2.4-Dinitro-phenylhydrazen des n-Butyraldehyds: 54.5% d. Th. Ausb.

Photooxydation von Diisopropyläther: Eine Lösung von 1.45 g *Benzophenon* in 72.8 g *Diisopropyläther* (Fluka, über Na destilliert, Sdp. 68.5—69°) nahm in 28.75 Stdn. 3.95 l *Sauerstoff* auf. RG: von 3.5—2.25 ccm O₂/Min. Einengen und Hochvakuum-Destillation lieferte 2 g *I* (12.4% d. Th. bez. O₂-Aufnahme).