

von 200 ccm als Ausgangsmenge des zu analysierenden Gases. Wenn auch das Verfahren im Prinzip nicht neu ist und nach unserer Meinung keinerlei Bedenken gegen die Genauigkeit der Analysenergebnisse hervorrufen kann, haben wir doch die mit unserem Apparate erhaltenen Helium-Werte einiger Gasproben mit den Resultaten, die man nach der Methode von Moureu und Lepape erhält, verglichen, und sie in befriedigender Übereinstimmung gefunden.

Tabelle 2.

Proben Nr.	Helium-Gehalt in Volumprozenten	
	Nach Moureu und Lepape <sup>8)</sup>	nach unserem Verfahren <sup>9)</sup>
1	0.0001	nicht bestimmbar < 0.0005
2	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar < 0.0005
3	0.1138	0.1155

Es ist ohne weiteres klar, daß man denselben Apparat auch zur Heliumgehalt-Bestimmung in Mineralien verwenden kann; dabei wird er vor den gewöhnlich gebrauchten Methoden den Vorteil haben, daß zur Analyse damit in den meisten Fällen nur sehr kleine Substanzmengen gebraucht werden. Er ermöglicht so die Ausführung einer Helium-Bestimmung in einzelnen gut ausgebildeten Krystallen, was besonders bei der Altersbestimmung von Mineralien nach der Helium-Methode von Wichtigkeit ist. Auch wird er vielleicht gestatten, die Frage nach dem Helium-Gehalt in verschiedenen Gesteinen in Angriff zu nehmen.

St.-Petersburg-Leningrad, Institut für Radium-Forschung der Russischen Akademie der Wissenschaften.

#### 484. H. Gelissen und P. H. Hermans: Organische Peroxyde, VIII.: Einige weitere Reaktionen, die anscheinend nach dem R. H-Schema verlaufen.

(Eingegangen am 29. Juni 1925.)

In der Literatur sind außer den von uns bereits besprochenen noch einige Untersuchungen enthalten, die für eine weitere Gültigkeit unseres R. H-Schemas<sup>1)</sup> zu sprechen scheinen und auf die wir schon jetzt hinweisen möchten, indem wir die Herren Fachgenossen bitten, uns die nähere experimentelle Erforschung dieses Gebietes noch einige Zeit überlassen zu wollen, da, wie wir schon früher<sup>2)</sup> bemerkten, amtliche Verpflichtungen uns die experimentelle Fortsetzung unserer Arbeiten über die Peroxyde erschweren.

##### A. Die Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Olefine.

Im Jahre 1909 zeigte Prileschajew<sup>3)</sup>, daß Benzoylhydroperoxyd (Benzopersäure) mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen unter Oxyd-Bildung reagiert. E. von Lippmann forderte darauf die Priorität dieser Ent-

<sup>8)</sup> Die Kontroll-Analysen wurden in der Geologischen Reichsanstalt (Komität) von Hrn. A. Boiko und Frä. A. Kobsewa ausgeführt.

<sup>9)</sup> Die zur Analyse verwendete Gasmenge war in den ersten zwei Fällen 200 ccm und in letztem etwa 60 ccm.

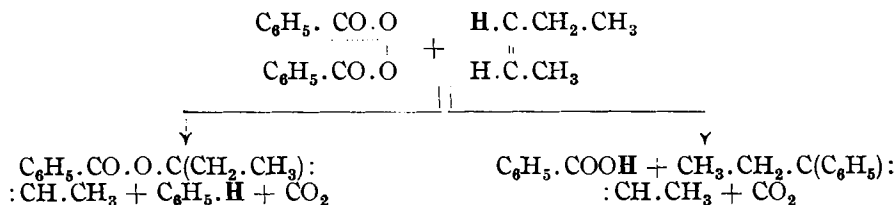
<sup>1)</sup> B. 58, 285, 476, 480, 764, 765, 770, 984 [1925].

<sup>2)</sup> B. 58, 476 [1925].

<sup>3)</sup> B. 42, 481 [1909], 43, 959 [1910].

deckung für sich<sup>4)</sup>, indem er behauptete, daß er schon 1884 „die Addition von Benzoylperoxyd an 2 Mol. Amylen“ beschrieben habe<sup>5)</sup>. Unserer Meinung nach hat aber die von Lippmann untersuchte Reaktion mit der Entdeckung Prileschajews nichts zu tun. Ersterer erhitzte Dibenzoylperoxyd,  $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}]_2$ , mit Amylen im Rohr auf  $100^\circ$ , während letzterer mit der Persäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{OOH}$ , die schon bei gewöhnlicher Temperatur glatt reagiert, arbeitete.

Im Reaktionsprodukt fand Lippmann wenig (?) Kohlensäure, Benzoesäure, „Amylwasserstoff“ und ein Öl. Auch glaubte er anscheinend an die Bildung einer geringen Menge Benzoesäure-anhydrid, dessen Gegenwart aber in keiner Weise sichergestellt wurde<sup>6)</sup>. Über den „Amylwasserstoff“ machte er keine weiteren Angaben. Wir vermuten, daß Benzol vorgelegen hat. Das Öl zeigte im Mittel dreier Analysen die Zusammensetzung C 75.4, H 8.0 und wurde von alkoholischer Kalilauge verseift unter Bildung von benzoesaurem Kalium und einer bei etwa  $200^\circ$  siedenden Flüssigkeit, die ammoniakalische Silberlösung nicht reduzierte, sich nicht mit Natriumbisulfit verband, und deren Analyse und Dampfdichte-Bestimmung die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$  ergaben. Lippmann nannte die Verbindung „Diamylenoxyd“. Die Oxyd-Natur des Körpers wurde aber in keiner Weise dargetan, und auch dies läßt den Prioritätsanspruch Lippmanns als völlig unberechtigt erscheinen. Wir glauben nun, daß die von Lippmann studierte Reaktion sich nach dem R. H-Schema ungezwungen deuten läßt, z. B. nach:



Offenbar ist die erste Reaktion die Hauptreaktion und liefert den Benzoesäure-ester eines Enols, des Äthyl-äthyliden-carbinols<sup>7)</sup> (angenehm riechende Flüssigkeit). Analyse nach Lippmann (im Mittel): C 75.4, H 8.0, ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$  C 75.1, H 7.4. Bei der Verseifung spaltet sich der Enol-Ester in Benzoesäure und das Enol, welches sich aber sofort in das Keton  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (Diäthylketon) umlagern wird. Bekanntlich werden nun aber Ketone von diesem Typus von alkoholischer Kalilauge weiter verändert. Ebenso wie Aceton unter diesen Bedingungen zuerst eine Kondensation zu Diacetonalkohol erleidet und darauf unter Abspaltung von Wasser in Mesityloxyd übergeht, so ist in diesem Falle die Bildung einer Verbindung  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3): \text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$  zu erwarten, deren empirische Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  ist, in guter Übereinstimmung mit den Analysen und der Dampfdichte-Bestimmung des Lippmannschen „Diamylenoxyds“: Gef.

<sup>4)</sup> B. 43, 464 [1910].      <sup>5)</sup> M. 5, 559 [1884].

<sup>6)</sup> Auch bei anderen Untersuchungen, z. B. bei der Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Benzol (M. 7, 375) behauptete Lippmann die Entstehung von Benzoesäure-anhydrid. Das Irrige dieser Angabe wiesen wir schon früher (l. c., Mitteilung I) nach.

<sup>7)</sup> Natürlich wird gleichzeitig auch das andere, neben der Doppelbindung stehende Wasserstoffatom in analoger Weise reagieren, was die Unschärfe der für den Stoff gefundenen Konstanten usw. erklärt.

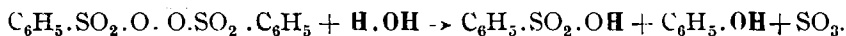
im Mittel C 76.8, H 12.7; ber. C 76.9, H 12.8; Dampfdichte bei 310° gef. 5.47, ber. 5.40. Ein solcher Körper verhält sich indifferent gegen ammoniakalische Silberlösung und Natriumbisulfit<sup>8)</sup>).

Die Einwirkung von Diacylperoxyden auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe scheint somit nach dem R.H-Schema zu der Bildung von Enol-Estern zu führen. Diese Reaktion läßt aufs neue die Analogie zwischen den neben einer Doppelbindung gelegenen und den an einen Benzolkern gebundenen Wasserstoffatomen erkennen.

#### B. Die Einwirkung des Dibenzolsulfonylperoxyds auf Wasser.

Ebenso wie das Dibenzoylperoxyd als organisches Derivat der Perkohensäure aufzufassen ist:  $\text{HO.CO.O.CO.OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.O.CO.C}_6\text{H}_5$ , erscheint das Dibenzolsulfonylperoxyd als analoges Derivat der Perschwefelsäure:  $\text{HO.SO}_2.\text{O.O.SO}_2.\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{O.O.SO}_2.\text{C}_6\text{H}_5$ . Es wurde von Weinland und Lewkowitz<sup>9)</sup> und neuerdings nach einer verbesserten Methode von Fichter und Stocker<sup>10)</sup> aus Benzolsulfonylchlorid und Natriumsuperoxyd erhalten. Die Letztgenannten erhitzten es mit Wasser während längerer Zeit auf 61° (im Chloroform-Dampf) und beobachteten dabei eine Zersetzung, welche sie durch die Gleichung

$\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{O.O.SO}_2.\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_3\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5.\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$  wiedergaben. Diese Zersetzung läßt sich nun sehr gut nach dem R.H-Schema deuten:



Die Nebenreaktion, bei der Benzol und Benzolsulfopersäure entstehen sollten, findet offenbar nicht statt. Natürlich verbindet sich das  $\text{SO}_3$  sofort sekundär mit dem Wasser zu Schwefelsäure. Auch die Sulfonsäureperoxyde scheinen demnach unter Umständen unter Abspaltung von  $\text{SO}_3$  (statt  $\text{CO}_2$ ) und Anlagerung einer Verbindung R.H reagieren zu können. Wir beabsichtigen, weitere Untersuchungen in dieser Richtung anzustellen.

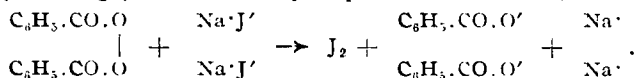
Auffälligerweise wird das Peroxyd vom Wasser nicht wie die gewöhnlichen Diacylperoxyde hydrolysiert nach:

$\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{O.O.SO}_2.\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H.OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_3\text{H} + \text{H.O.O.SO}_2.\text{C}_6\text{H}_5$ , wobei Benzolsulfonsäure und Benzolsulfopersäure entstehen sollten<sup>11)</sup>.

<sup>8)</sup> Bekanntlich reagieren (besonders unter den höheren Gliedern) nur die Ketone, die eine  $\text{CO.CH}_3$ -Gruppe enthalten mit Natriumbisulfit (siehe z. B. Rosenthaler, Nachweis organischer Verbindungen, S. 151).

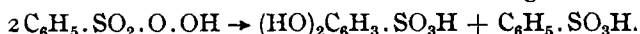
<sup>9)</sup> B. 36, 2702 [1903]. <sup>10)</sup> Helv. 7, 1071 [1924].

<sup>11)</sup> Vielleicht ist das aber ein den aromatischen Diacylperoxyden gemeinsamer Zug. Wie wir neuerdings fanden, hydrolysiert sich z. B. das Benzoylperoxyd, in wäßrigem Alkohol oder Aceton aufgelöst, nicht oder nur äußerst langsam, was bis jetzt übersehen worden ist, weil die Hydrolyse immer in Gegenwart von Jodkalium untersucht wurde, das in besonderer Weise mit dem Peroxyd selbst reagieren kann. Nach unserer Meinung reagiert eine acetonische  $\text{NaJ}$ -Lösung mit einer ebenfalls acetonischen Benzoylperoxyd-Lösung (die sofort alles Jod quantitativ freimacht) wie folgt:



Diacylperoxyd dagegen wird in wäßriger Lösung ziemlich schnell in Essigsäure und Peressigsäure gespalten (Clover und Richmond, Am. 29, 184 [1903]). Wir hoffen, alsbald Näheres über die Hydrolyse der Peroxyde veröffentlichen zu können.

Letztere kann sich nämlich nicht etwa in Phenol und SO<sub>3</sub> resp. Schwefelsäure spalten, da sie sich nach Fichter und Stocker<sup>12)</sup> zersetzt unter Bildung von Brenzcatechin-sulfonsäure im Sinne der Gleichung:



Deventer-Breda (Holland), im Mai 1925.

**485. Karl Freudenberg und Alfons Noë: Die Konfiguration der Asparaginsäure. (VII. Mitteilung über sterische Reihen<sup>1)</sup>.)**

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 24. Juli 1925.)

Vor einem Jahre wurde nachgewiesen, daß die Fleisch-Milchsäure und das natürliche Alanin dieselbe Konfiguration haben. Mit der Fleisch-Milchsäure stimmt die natürliche Äpfelsäure<sup>2)</sup>, mit dem natürlichen Alanin die natürliche Asparaginsäure in räumlicher Hinsicht überein<sup>3)</sup>; daraus folgt, daß auch die natürlichen Formen der Äpfelsäure und Asparaginsäure dieselbe sterische Anordnung haben müssen. In der vorliegenden Arbeit wird ein unmittelbarer Vergleich zwischen den beiden letztgenannten Säuren vorgenommen, einmal, um die frühere Schlußfolgerung zu stützen, des weiteren, um die Methodik zu entwickeln. Dies ist nötig, damit auch die  $\alpha$ -Halogenfettsäuren in den Kreis der Untersuchung gezogen werden können. Wenn ihre Konfiguration aufgeklärt ist, können die Erscheinungen der Waldenschen Umkehrung nach ihrem sterischen Zusammenhang gesichtet werden. Aber auch biochemische Ergebnisse sind zu erwarten.

Zum Vergleich dienten analoge Derivate der Diäthylester von natürlicher Äpfelsäure und natürlicher Asparaginsäure. Die Äpfelsäure-Derivate sind bei 20° sämtlich flüssig, von den Abkömmlingen des Asparaginsäure-esters gilt dies nur für die Formylverbindung. Die übrigen wurden in überschmolzenem Zustande untersucht.

	[M] <sub>578</sub> der Äthylester-Derivate von					
	<i>l</i> (-)-Äpfelsäure		<i>l</i> (+)-Asparaginsäure		<i>l</i> (+)-Milchsäure <sup>4)</sup>	<i>l</i> (+)-Alanin <sup>4)</sup>
<i>Temperatur</i> ...	20°	100°	20°	100°	20°	20°
Cinnamoyl- ...	+ 7	- 13	+ 25	+ 20	—	—
Benzoyl- .....	- 12	- 28	—	+ 12	+ 49	+ 12 <sup>5)</sup>
Formyl- .....	- 56	- 58	- 0.3	- 13	—	—
Hydrocinnamoyl-	- 56	- 68	- 18	- 9	—	—
Acetyl- .....	- 53	- 68	- 21	- 18	- 72	- 74
<i>n</i> -Heptoyl- ....	- 60	- 70	- 46	- 20	—	—
Äthansulfonyl-	- 105	- 101	- 29	- 31	—	—
<i>p</i> -Toluolsulfonyl-	- 104	- 101	+ 37	- 36	- 120	- 78

<sup>12)</sup> 1. c.

<sup>1)</sup> 1. Mittel.: B. 47, 2027 [1914]; 2.: B. 55, 1339, [1922]; 3.: B. 56, 193 [1923]; 4.: B. 57, 1547 [1924]; 5.: B. 58, 148 [1925]; 6.: B. 58, 1753 [1925].

<sup>2)</sup> 1. und 2. Mittel. <sup>3)</sup> P. Karrer, Helv. 6, 957 [1923].

<sup>4)</sup> 4. und 5. Mittel.

<sup>5)</sup> in konz. Lösung gemessen und möglicherweise vom Lösungsmittel beeinflusst (4. Mittel.).