

Schwefelsäure verdampfen. Erst aus der sirupdicken Mutterlauge scheidet sich das Salz in mikroskopischen Nadelchen aus, so daß ein dicker Brei entsteht. Man befreit das Salz durch Absaugen und Aufstreichen auf Ton von der Mutterlauge. Aus wäßriger Lösung erhält man das Salz nicht zurück.

0.9804 g Sbst. u. 70.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 70.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — 0.5812 g Sbst.: 0.5290 g  $\text{PbSO}_4$ . — 1.1904 g Sbst.: 24.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  <sup>1)</sup>.

$[\text{Pb}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{NO}_3)_2 + 1\text{H}_2\text{O}$  (1159.6).

Ber. Pb 62.18,  $\text{NO}_3$  12.40,  $(\text{CH}_3\text{COO})$  23.62.

Gef. » 62.19, » 12.55, » 23.68.

#### Bleiacetat-nitrat (VI).

Dieses Salz erhält man analog dem ersten Nitrat (V.) beim Verhältnis von Bleiacetat zu Salpetersäure wie 2 : 1.

Kleine, häufig strahlenförmig angeordnete Nadeln.

Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich das Salz nicht wieder aus.

0.5054 g Sbst.: 0.4554 g  $\text{PbSO}_4$ . — 2.3804 g Sbst.: 36.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 0.4740 g Sbst. u. 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 49.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

$[\text{Pb}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{NO}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$  (671.4).

Ber. Pb 61.71,  $\text{NO}_3$  9.24,  $(\text{CH}_3\text{COO})$  26.37.

Gef. » 61.56, » 9.48, » 26.02.

Würzburg, 28. April 1922.

#### 251. Hans Stobbe und Franz Karl Steinberger: Lichtreaktionen der *trans*- und *cis*-Zimtsäuren.

(Eingegangen am 5. Mai 1922.)

Im zweiten Hefte der diesjährigen Berichte behauptet A. W. K. de Jong <sup>2)</sup>, daß seine ersten Untersuchungen über die Lichtreaktionen der Zimtsäuren einige Jahre früher angestellt seien, als die den gleichen Gegenstand betreffenden Arbeiten des Erstgenannten von uns. Darauf ist zu erwidern: Meine Versuche der Belichtung der *cis*-Zimtsäure (42°) sind im Jahre 1909 begonnen. Ich habe die damaligen Präparate, wie bereits erwähnt, zwei Jahre hindurch beobachtet und sie dann im Sommer 1911 mit späteren, von meinem damaligen Doktoranden Jussik Pogossianz gewonnenen Belichtungsprodukten der drei isomeren *cis*-Zimtsäuren (42°, 58° und 68°) gemeinsam untersucht. Hr. Pogossianz beendete diese Arbeiten im Juli 1911, also bevor wir Kenntnis bekamen von dem im 7. Hefte des Chemischen

<sup>1)</sup> Bestimmung der Salpetersäure durch Reduktion zu Ammoniak.

<sup>2)</sup> B. 55, 463 [1922].

Zentralblattes 1911, II 452 am 16. August erschienenen Referate über de Jongs Veröffentlichung in den uns damals nicht zugänglichen »Abhandlungen der Koninklijke Academie van Wetenschappen te Amsterdam«<sup>1)</sup>, natürlich auch weit vor dem Erscheinen der umfassenderen Arbeit de Jongs in den »Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas«<sup>2)</sup>. Die von meinem Mitarbeiter und mir erhaltenen Resultate sind dann mit allen Einzelheiten in der gedruckten Dissertation<sup>3)</sup> des letzteren niedergelegt. Wenn ich sie erst 1919, gleichsam als vorläufige Mitteilung, in den »Berichten«<sup>4)</sup> veröffentlichte, so lag dies daran, daß ich während des Krieges vier volle Jahre im Heeresdienste stand und in den Jahren 1912—1914 keine Gelegenheit gefunden hatte, die bis 1911 gewonnenen Resultate vorwiegend qualitativer Art durch die Ergebnisse der mir schon damals erforderlich scheinenden, nunmehr ausgeführten, rein quantitativen Versuche zu ergänzen. Aus diesen Darlegungen dürfte jedermann erkennen, daß Hrn. de Jongs Prioritätsanspruch unberechtigt ist. Hr. de Jong und ich haben unabhängig von einander und anscheinend gleichzeitig ermittelt, daß bei der Sonnenbestrahlung der *cis*-Zimtsäuren außer der erwarteten  $\beta$ -Truxinsäure<sup>5)</sup> auch *trans*-Zimtsäure und  $\alpha$ -Truxillsäure entstehen.

Wenn somit unsere beiderseitigen Versuchsergebnisse in dieser Hinsicht übereinstimmten, und wir auch die Bildung eines Mol.  $\alpha$ -Truxillsäure aus 2 Mol. *trans* Zimtsäure für erwiesen erachteten, waren wir betreffs der Photo-synthese der  $\beta$ -Truxinsäure verschiedener Meinung. De Jong glaubte annehmen zu müssen, daß 1 Mol. dieser Säure aus je 1 Mol. *cis*- und *trans*-Zimtsäure entstände, weil bei einigen Belichtungen der *cis*-Säure die anfänglich nur spärlich auftretende  $\beta$ -Truxinsäure sich erst später, nach Bildung relativ großer Mengen *trans*-Säure, wesentlich vermehre, und weil aus einem Gemisch von 1 g *cis*-Säure und 2 g *trans*-Säure nach vollständigem Verbrauch der ersteren 0.93 g  $\beta$ -Truxinsäure und 1.6 g  $\alpha$ -Truxillsäure gebildet waren.

Stobbe hielt diese Hypothese nicht für stichhaltig. Sie wäre erst bewiesen, wenn bei dem eben genannten Versuche die ursprünglich vorhandene *cis*-Säure von der gebildeten  $\beta$ -Truxinsäure an Gewicht übertroffen worden wäre, und selbst in diesem Falle noch nicht uneingeschränkt, da ja auch nach Störmers<sup>6)</sup> jüngsten Berichten bei

<sup>1)</sup> Koninkl. Akad. 20, 55 [1911].

<sup>2)</sup> R. 31, 258 [1912].

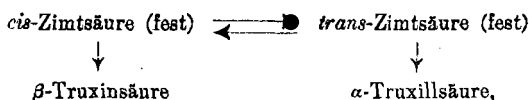
<sup>3)</sup> Pogossianz, Leipzig 1912.

<sup>4)</sup> B. 52, 666 [1919].

<sup>5)</sup> Über die Nomenklatur vergl. Störmer, B. 54, 78 [1921]; 55, 1871 [1922].

<sup>6)</sup> Mit Laage, B. 54, 79 [1921].

Belichtung fester *trans*-Säure — nach vorausgegangener partieller Isomerisierung zur *cis*-Säure — etwas  $\beta$ -Truxinsäure aufträte. Es gelte also das Schema:



das gegen das früher entworfene<sup>1)</sup> nur durch den von rechts nach links führenden Pfeil ergänzt ist. Bei der direkten Bildung der  $\beta$ -Truxinsäure sei daher die *cis*-Säure allein beteiligt, ebenso wie die *trans*-Säure für sich allein zu  $\alpha$ -Truxillsäure polymerisiert werde.

Um diese Frage zu entscheiden, haben wir im Sommer 1921 die vorliegenden Versuche unternommen. Ausgangsmaterial war Kahlbaumsche *trans*-Zimtsäure (133°) und *allo*-Zimtsäure (68°), die teils durch Halbreduktion von Phenyl-propionsäure nach Paal und Hartmann<sup>2)</sup>, teils auf photochemischem Wege nach Störmer<sup>3)</sup> dargestellt war. Da die Intensität des Sonnenlichtes wechselt, haben wir für unsere ersten Versuche gemäß dem früher<sup>4)</sup> entwickelten Arbeitsprogramm zunächst nur das möglichst konstante Licht der Quarz-Quecksilberlampe benutzt. Besonders wurde darauf geachtet, daß die Objekte während der Belichtung ihren Aggregatzustand nicht änderten, also sich entweder dauernd in flüssigem oder dauernd in festem Zustande befanden.

#### 1. Das Verhalten flüssiger *allo*-Zimtsäure-Schmelze im Licht.

Hier zeigte sich, daß auch bei langer, 96-stündiger Belichtung an der Quarzlampe zwar eine weitgehende Isomerisierung zur *trans*-Säure eintrat, daß aber weder Truxill- noch Truxinsäuren gebildet waren. Die Schmelzen verhalten sich demnach im Lichte ebenso wie die benzolischen Lösungen<sup>5)</sup>. Man kann also verallgemeinernd sagen, daß beim Belichten von Zimtsäuren im flüssigen Zustande, in Lösung oder in Schmelze, nur Isomerisierung, aber keine Polymerisation erfolgt.

Über die Beteiligung der einzelnen Strahlengebiete an diesem Isomerisierungsvorgange gibt Aufschluß eine Versuchsreihe, bei der  $\frac{1}{4}$ -benzolische *trans*-Zimtsäure-Lösungen in drei Rohren gleichzeitig bestrahlt wurden.

<sup>1)</sup> l. c. S. 668.

<sup>2)</sup> B. 42, 3930 [1909].

<sup>3)</sup> B. 42, 4869 [1909].

<sup>4)</sup> B. 52, 670 [1919].

<sup>5)</sup> Störmer, B. 42, 4865 [1909]. — Für methylalkoholische Lösung, B. 47, 1806 [1914].

Quarzrohr, 24 mm Durchmesser, durchlässig für alle Strahlen bis zur Absorptionsgrenze des Benzols,

Uviol-Glasrohr, 24 mm Durchmesser, durchlässig bis 271  $\mu\mu$ ,

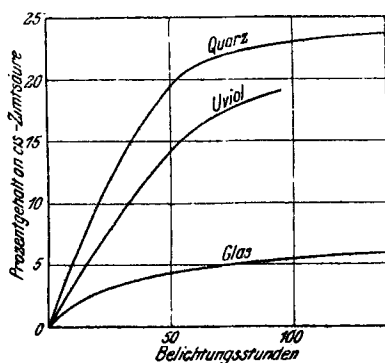
Gewöhnliches Glasrohr, 23 mm Durchmesser, durchlässig bis 320  $\mu\mu$ .

Lampenabstand 8 cm.

Stromstärke 4.4 Amp.

Belichtungs- stunden	Prozentgehalt an <i>cis</i> -Säure in		
	Quarz-	Uviol-	gew. Glas
20	9.0	6.3	3.2
62.3	22	16.6	4.8
92.5		18.8	5.1
137.5	23.5		6.0

Man ersieht hieraus, daß den Strahlen von 270–320  $\mu\mu$  die Hauptwirkung zuzuschreiben ist, daß aber auch die kürzerwelligen unterhalb 270  $\mu\mu$ , sowie auch die längerwelligen oberhalb 320  $\mu\mu$  nicht ohne Einfluß sind. Isomerisieren hier



die letzteren in 137.5 Belichtungsstunden nur 6% der *trans*-Säure, so lieferte ein Nebenversuch, bei dem eine benzolische *trans*-Säurelösung zwei Monate in einer dicken Glasflasche an der Sonne belichtet wurde, 16% *cis*-Säure. Der im Quarzrohr erreichte Wert von 23.5% *cis*-Säure entspricht übrigens sehr annähernd den bei analogen Versuchen Störmers<sup>1)</sup> gefundenen Werten für das Gleichgewicht der beiden Isomeren.

## 2. Belichtungsversuche mit Zimtsäuren in festem Zustande.

Versuchsobjekte waren einheitliche *allo*-Zimtsäure, einheitliche käufliche *trans*-Zimtsäure, sowie Gemenge gleicher Gewichtsteile von beiden Isomeren, deren Pulver entweder trocken gemischt oder vorher miteinander verschmolzen waren. Als Lichtquelle diente zuerst die Quarz-Quecksilberlampe, dann aber auch aus später einzusehenden Gründen das Sonnenlicht.

<sup>1)</sup> B. 42, 4869 [1909].

Nach de Jong<sup>1)</sup>, Störmer und Laage<sup>2)</sup> entstehen beim Belichten von *trans*-Zimtsäure neben  $\alpha$ -Truxillsäure noch geringe Mengen anderer isomerer Truxill- und Truxinsäuren. Da mit dem Auftreten solcher Nebenprodukte auch bei der Belichtung der *allo*-Zimtsäure zu rechnen war, andererseits es aber hier nur auf das Gewichtsverhältnis von  $\alpha$ -Truxillsäure,  $\beta$ -Truxinsäure, *cis*- und *trans*-Zimtsäure ankam, haben wir bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte geringe Mengen anderer isomerer Säuren nicht berücksichtigt.

Die in den großen Rubriken (1, 2, 3 usw.) vereinigten Versuche sind immer gleichzeitig, also unter genau gleichen Bedingungen ausgeführt.

#### I. Versuche an der Quarz-Quecksilberlampe.

Versuch	Versuchsobjekt	Belichtungs- stunden	Prozentgehalt an				Bemerkungen
			<i>cis</i> -Zimtsäure	<i>trans</i> -Zimtsäure	$\alpha$ -Truxillsäure	$\beta$ -Truxinsäure	
1. a)	1.5 g <i>allo</i> -Säure, erstarrte Schmelze .	200	60.9	34.7	—	4.4	Gelbbraune Nebenprodukte, im Prozentgehalt der Zimtsäure mit enthalten
b)	1 g <i>allo</i> - und 1 g <i>trans</i> -Säure, erstarrte Schmelze .	200	39.1	55.3	2.7	2.9	
2.	1.5 g <i>allo</i> - und 1.5 g <i>trans</i> -Säure, erstarrte Schmelze .	360	5.6	87.4	5.9	1.1	Zeitweise Verflüssigung, gelbe Nebenprodukte wie oben
3.	0.8 g <i>allo</i> - und 1.6 g <i>trans</i> -Säure, erstarrte Schmelze .	112	18.8	77.2	4	—	Gelbe Nebenprodukte wie oben
4. a)	1.0012 g <i>allo</i> -Säure, feinverteilt durch Verdunstung ätherischer Lösung .	364	97.7	1.6	—	—	Substanzverlust: 0.7 % 0.5 % 0.4 %
b)	1.0140 g <i>allo</i> - und 1.001 g <i>trans</i> -Säure	364	48.3	50.9	0.3		
c)	1.5838 g <i>trans</i> -Zimtsäure . . . . .	364	—	97.6	2.0		

#### II. Versuche im Sonnenlicht.

Versuchsobjekte, zwischen zwei Glasplatten, blieben während der Belichtung fest und fast rein weiß. Bei der wenig konstanten Licht-

<sup>1)</sup> C. 1919, III 1000.

<sup>2)</sup> B. 54, 80 [1921].

quelle sind genau übereinstimmende Resultate natürlich nicht zu erwarten.

Versuch	Versuchsobjekt	Belichtungstage	Prozentgehalt an				Bemerkungen
			<i>cis</i> -Zimtsäure	<i>trans</i> -Zimtsäure	$\alpha$ -Truxillsäure	$\beta$ -Truxinsäure	
1. a)	5 g <i>allo</i> -Zimtsäure, pulverisiert . . .	14	44.6	37.1	—	18.3	meist trübes Wetter; die letzten 14 Tage sonnig
b)	. . . . .	28	—	22.0	20.1	50.9	
2. a)	1 g <i>allo</i> -Säure, pulverisiert . . . . .	17	14.8	39.2	14.3	31.7	
b)	$\frac{1}{2}$ g <i>allo</i> - und $\frac{1}{2}$ g <i>trans</i> -Säure, pulverisiert . . . . .	17	6.7	20.2	54.5	18.6	
3. a)	1 g <i>allo</i> -Säure, erstarrte Schmelze .	20	12.3	33.4	21.1	33.2	
b)	$\frac{1}{2}$ g <i>allo</i> - und $\frac{1}{2}$ g <i>trans</i> -Säure, erstarrte Schmelze .	20	12.7	39.3	30.1	17.9	
4. a)	1.5 g <i>allo</i> -Säure, erstarrte Schmelze .	27	8.2	54.0	4.9	32.9	
b)	1 g <i>allo</i> - und 1 g <i>trans</i> -Säure, erstarrte Schmelze .	27	8.1	48.7	30.3	12.9	
	1.5 g <i>allo</i> -Säure, pulverisiert . . . . .	27	6.4	34.6	8.7	50.3	
	b) 1 g <i>allo</i> - und 1 g <i>trans</i> -Säure, pulverisiert . . . . .	27	3.5	24.1	56.4	16.0	
6.	3 g <i>trans</i> -Säure, pulverisiert . . . . .	23	—	14.3	85.7	—	geringfügige Nebenprodukte; $\beta$ -Truxinsäure vernachlässigt

Bei einem Vergleich der Lampen- und Sonnenlichtversuche sind die Isomerisierungs- und Polymerisierungsreaktionen wieder gesondert zu betrachten. Die Isomerisierung (*cis*-Säure  $\rightarrow$  *trans*-Säure) verläuft in beiden Fällen ähnlich (Versuch I, 1 und II, 1). Die Polymerisierung ( $2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{O}_2 \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2]_2$ ) führt dagegen zu gewaltigen Unterschieden in den Ausbeuten an Dimeren. Rechnet man jeden Belichtungstag der Versuche unter II. zu etwa 7 Sonnenlicht-Stunden, so ergibt sich:

	$\alpha$ -Tr.	$\beta$ -Tr.	Dimere (total)
<i>cis</i> -Säure, 200 Stdn. Lampenlicht (I, 1) . . . .	—	4.4 %	4.4 %
» , 196 » Sonnenlicht (II, 1) . . . .	20.1 %	50.9 %	71.0 %
<i>trans</i> -Säure, 364 Stdn. Lampenlicht (I, 4) . . . .	2 %	—	2 %
» , 161 » Sonnenlicht (II, 6) . . . .	85.7 %	—	85.7 %

Diese Verschiedenheiten sind begründet durch die Ungleichheit des zur Wirkung gelangten Lichtes. Langwellige U-V-Strahlen begünstigen die Polymerisation. Kurzwellige U-V-Strahlen verhindern die Polymerisation; sie wirken, wie demnächst eingehend gezeigt werden wird, depolymerisierend auf die Truxill- und Truxinsäuren. Schon Störmer und Förster<sup>1)</sup> berichten über derartige Vorgänge bei der Ultraviolett-Bestrahlung von Natriumsalzen der beiden Dimeren.

Von unseren in Leipzig ausgeführten Sonnenlicht-Versuchen beziehen sich sechs (II. 1a, 1b, 2a, 3a, 4a und 5a) auf einheitliche *cis*-Säure. Wertet man die Ergebnisse anderer Belichtungen derselben Säure in entsprechender Weise aus, so erhält man folgendes Bild:

		Prozentgehalt an			
		<i>trans</i> -S.	<i>cis</i> -S.	$\alpha$ -Truxills.	$\beta$ -Truxins.
de Jong (Buitenzorg), B. 55, 466	1 1/4 Stdn.	?	?	?	5.5
	2 »	?	?	?	7.3
	19 »				
	unter Glas	vorhanden	?	—	56.6
	19 Stdn.				
	ohne Glas	vorhanden	?	—	68.4
	mehr als				
	5 Stdn.	vorhanden	?	?	43.6
	mehr als				
	5 Stdn.	vorhanden	?	?	67.2
de Jong (Buitenzorg), R. 31, 258 [1912]	6 Tage, nur vormittags	36.2	56.5	—	7.3
	ohne Zeitangabe	30.0	—	49.0	21.0
	» »	32.5	—	40.0	27.5
Störmer (Rostock), B. 52, 1262	17 Tage, nur vormittags	21.2	—	10.6	68.1
	1. 8.—1. 10.	wenig	?	?	21.7
	8. 7.—1. 10.	?	?	14.9	36.1
	4 Wochen Hochsommer	Spuren	vorhanden	—	65.0

Diese an verschiedenen Orten und unter ungleichen Lichtverhältnissen ausgeführten Versuche lehren, daß die *cis*-Säure immer und meist überwiegend  $\beta$ -Truxinsäure liefert, daß aber auch, und zwar bei längerer Belichtung, die Isomerisierung zur *trans*-Säure mit nachfolgender Polymerisierung zur  $\alpha$ -Truxillsäure erfolgt.

<sup>1)</sup> B. 52, 1263 [1919].

Für die gewöhnliche, nicht direkt vorher umkrystallisierte *trans*-Zimtsäure liegen außer unserem obigen Versuche II, 6 noch einige andere, mehr oder weniger quantitativ durchgeführte Sonnenlichtversuche vor.

		<i>trans</i> -S.	<i>cis</i> -S.	$\alpha$ -Truxills.	$\beta$ -Truxins.	
de Jong (Buiten- zorg), B. 55, 468	5 Stdn. unter Glas	?	?	26.0	—	
	5 Stdn. unter Glas	?	?	36.4	—	
	5 Stdn. ohne Glas	?	?	65.0	—	
	5 Stdn. ohne Glas	?	?	70.5	—	
	50 Stdn.	?	?	70.0	—	
Riiber, B. 35, 2908						
Störmer, B. 54, 80	ohne Zeitangabe	33.91	—	65.01	0.97	0.11 $\epsilon$ -Truxins.
Stobbe und Lehfeldt	2. 7.—1. 10. 20	10.00	—	53.70	6.90	29.4 Harz
	2 Monate	32.63	—	56.08	0.50	10.87 "
	21.5.—23.10.20	9.8		62.5	7.5	20.2 "

Man erkennt, daß hier die Verhältnisse ganz anders liegen wie bei der *cis*-Säure. Die *trans*-Säure wird fast ausschließlich zu  $\alpha$ -Truxillsäure polymerisiert. Erst bei längerer Belichtungszeit traten neben einer recht starken Verharzung verhältnismäßig geringe Mengen  $\beta$ -Truxinsäure auf. *cis*-Säure ist nicht aufgefunden und konnte auch schwerlich erwartet werden, da sie ja bei der langen Belichtung in  $\beta$ -Truxinsäure verwandelt werden mußte.

Zu welchen Ergebnissen haben nun die Belichtungen der Zimtsäure-Gemische geführt? Hierfür sind maßgebend die Parallelversuche I, 1b (Quarzlampe) sowie II, 2b, 3b, 4b und 5b (Sonnenlicht). Sie zeigen, daß ein zur Hälfte aus *cis*- und *trans*-Säure bestehendes Gemenge prozentual immer nur etwa halb soviel  $\beta$ -Truxinsäure produziert als ein aus *cis*-Säure allein bestehendes Versuchsobjekt. Hieraus ergibt sich, daß die der *cis*-Säure beigemengte *trans*-Säure keine Vermehrung der  $\beta$ -Truxinsäure bewirkt hat, und daß also, entgegen der de Jongschen Voraussetzung, ein Mol.  $\beta$ -Truxinsäure allein aus 2 Mol. *cis*-Säure gebildet wird.

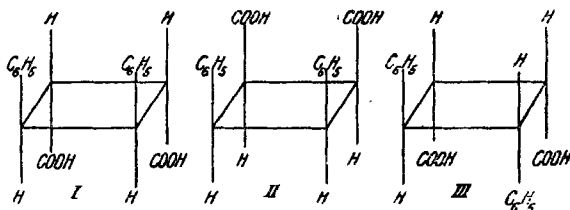
Von den sechs für Truxinsäuren möglichen Raumformeln<sup>1)</sup> kann die  $\beta$ -Säure nach de Jong und nach Störmer und Förster<sup>2)</sup> nur eine der folgenden mit *cis*-Stellung der Carboxyle haben; sie bildet leicht ein inneres Anhydrid und wird durch Kalischmelze in

<sup>1)</sup> Numerierung nach B. 54, 86 [1921].

<sup>2)</sup> B. 52, 1255 [1919].



eine *trans*-Form, die  $\delta$ -Truxinsäure, umgelagert. De Jong entscheidet sich für die Formel III, weil nur diese allein seiner Hypothese von der Entstehung der  $\beta$ -Säure aus je 1 Mol. *cis*- und *trans*-Säure gerecht wird. Störmer und Scholtz<sup>1)</sup> machen dagegen geltend, daß die Racemformel III für die leicht spaltbare  $\zeta$ -Truxinsäure zu reservieren sei und nur die Mesoformeln I oder II für die  $\beta$ -Säure in Betracht kommen können.



Man erkennt also, wie Störmer und wir aus ganz verschiedenen Gründen die Hypothese de Jongs ablehnen müssen. Ob Formel I oder II der  $\beta$ -Säure zukommt, ist noch nicht entschieden. Nach Störmer sei I wahrscheinlicher, weil die  $\beta$ -Säure kein Truxon bilde, und weil eine Säure mit »vier, auf einer Seite der Ringebene liegenden Gruppen ein ziemlich labiles Gebilde sein dürfte«, und demnach dem Charakter der  $\beta$ -Säure nicht entspräche.

Nach Versuchen von Stobbe und Alice Lehfeldt werden  $\beta$ -Arylacrylsäuren und unter ihnen auch *trans*-Zimtsäure nicht nur in trockner Form, sondern auch in wäßriger Suspension dimerisiert und zu Benzaldehyd autoxydiert. Beide Vorgänge werden beschleunigt durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, die Autoxydation mehr als die Dimerisation. Die Folge davon ist, daß bei langer Belichtung die Ausbeute an  $\alpha$ -Truxillsäure sinkt und die Menge des Benzaldehyds steigt.

Um einen weiteren Einblick in die Lichtreaktionen der isomeren Zimtsäuren zu gewinnen, haben wir zunächst einige analoge Versuche mit *cis*-Säure (68°) im Sonnenlicht angestellt und durch Prüfung der Schmelzpunkte verfolgt.

#### Versuch I.

		in Wasser	Suspensionen in salzsäure- haltigem Wasser
Nach 2 trüben Tagen		64—75°	64—90°
» 6 »		126—140°	126—165°
» 10 »		130—190°	130—190°

#### Versuch II.

Nach 1 sonnigen Tag	64—85°	66—90°
» 2 » Tagen	100—125°	120—145°

<sup>1)</sup> B. 54, 87 [1921].

Da die Belichtungsprodukte reichliche Mengen  $\beta$ -Truxinsäure und Benzaldehyd enthielten, sind also die Photoreaktionen der *cis*-Säure ganz ähnlich wie bei der *trans*-Säure verlaufen. Auch hier wird, besonders in Gegenwart von Salzsäure, bei längerer Belichtung die Endausbeute an  $\beta$ -Truxinsäure wegen der starken Autoxydation der *cis*-Säure wesentlich verringert.

Diese Ergebnisse ließen ratsam erscheinen, Parallelbelichtungen von einheitlicher *cis*-Säure und von Gemischen von *cis*- und *trans*-Säure auszuführen.

Versuchsobjekte in salzsaurer Suspension. — Gleich große Glaskolben. — Sonnenlicht.

Versuch		Belichtungs- tage	Prozentgehalt des Reaktionsprodukts				
			<i>cis</i> - Säure	<i>trans</i> - Säure	$\alpha$ -Truxill- säure	$\beta$ -Truxin- säure	Harz
1	1 g <i>allo</i> -Säure	9	—	53.9	—	38.2	7.9
	$\frac{1}{2}$ g <i>allo</i> - und	9	—	58.4	18.1	18.4	5.1
	$\frac{1}{2}$ g <i>trans</i> -Säure						
2	1 g <i>allo</i> -Säure	20	—	53.53	0.33	38.13	8.01
	$\frac{1}{2}$ g <i>allo</i> - und	20	—	55.6	21.7	15.7	7.0
	$\frac{1}{2}$ g <i>trans</i> -Säure						

Bei allen Versuchen starker Benzaldehyd-Geruch und recht beträchtliche Harzbildung. Im übrigen zeigt sich auch hier, daß 1 g einheitliche *cis*-Säure ungefähr doppelt soviel  $\beta$ -Truxinsäure produziert, als ein Gemenge von  $\frac{1}{2}$  g *cis*- und  $\frac{1}{2}$  g *trans*-Säure in gleichem Zeitraum. Die Bildung der  $\beta$ -Truxinsäure ist also auch hier, entgegen der de Jongsehen Hypothese unabhängig von der Gegenwart der beigemengten *trans*-Säure. Beide Isomeren polymerisieren sich, auch in Suspension selbständig zu ihren Dimeren.

Auffällig erscheint nur, daß die während des Belichtungsvorganges durch Isomerisierung frisch gebildete *trans*-Säure viel langsamer polymerisiert wird, als die in Pulverform beigemengte Säure. Dieses Phänomen erklärt sich durch die fortschreitende Änderung des Absorptionsvermögens der belichteten Krystalle. Zunächst umzieht sich unter der Wirkung der langwelligen U-V-Strahlen die Oberfläche der *cis*-Säure-Krystalle mit einer Schicht von  $\beta$ -Truxinsäure. Da diese weit lichtdurchlässiger<sup>1)</sup> als die *cis*-Säure ist, werden nicht nur langwellige, sondern auch kurzwellige U-V-Strahlen in das

<sup>1)</sup> B. 52, 1027 [1919].

Krystallinnere eindringen und dort die Isomerisation zur *trans*-Säure und nachfolgend die Polymerisation zur  $\alpha$ -Truxillsäure hervorrufen. Wird dann die veränderte Oberflächenschicht der Krystalle dicker, so tritt immer weniger Licht in die nur noch schwach korrodierten Krystalle ein. Die Photoreaktionen kommen zum Stillstand, so daß also die *trans*-Säure, gleichsam eingekapselt in die Säuren, der weiteren Polymerisation entzogen wird.

In seiner eingangs zitierten Abhandlung teilt de Jong mit, daß die zuerst von Lehmann<sup>1)</sup> erkannte nadelförmige, metastabile Form der *trans*-Zimtsäure ( $\beta$ -Form) durch Sonnen-Bestrahlung leicht in die  $\beta$ -Truxinsäure übergehe, während, wie oben gezeigt, die gewöhnliche, rautenförmige, stabile *trans*-Zimtsäure ( $\alpha$ -Form) vornehmlich nur zu  $\alpha$ -Truxillsäure polymerisiert wird. Wir stehen also vor der sehr beachtenswerten Tatsache, daß diese beiden *trans*-Zimtsäuren in festem Zustande photochemisch verschieden reagieren. Sie liefern verschiedene Derivate und wären daher als zwei chemisch isomere  $\beta$ -Phenyl-acrylsäuren anzusprechen, vergleichbar mit der Malein- und Fumarsäure, die ja beispielsweise durch gelinde Oxydation zwei verschiedene Weinsäuren und mit Brom zwei verschiedene Dibrom-bernsteinsäuren bilden. Auch lagern sich die Zwillinge der beiden genannten Säurepaare wechselseitig ineinander um, allerdings mit dem Unterschiede, daß diese Vorgänge bei den Äthylendicarbonsäuren meist viel langsamer, als bei den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zimtsäuren erfolgen und außerdem auch nicht durch Impfkristalle beeinflußt werden.

Ist die  $\beta$ -Zimtsäure auf einem der vielen, von de Jong und früheren Forschern vorgeschlagenen Wegen erzeugt und setzt die Belichtung bald nach der Krystallisation ein, so wird verhältnismäßig mehr  $\beta$ -Truxinsäure gebildet, als wenn die Belichtung erst später nach partieller Umwandlung in die  $\alpha$ -Zimtsäure begonnen hätte. Hierfür als Belege zum ersten die oben von uns beschriebenen Versuche mit salzsauren Suspensionen, bei denen die *allo*-Zimtsäure zur  $\beta$ -Truxinsäure, die käufliche  $\alpha$ -Zimtsäure zur  $\alpha$ -Truxillsäure polymerisiert wurde; zum zweiten die von Alice Lehfeldt beobachtete Erscheinung, bei der frisch aus ihrer Natriumsalz-Lösung gefällte und belichtete Zimtsäure zu unserer großen Überraschung nur  $\beta$ -Truxinsäure und keine  $\alpha$ -Truxillsäure geliefert hatte.

Je 20 g Säure, in salzsaurer Suspension, 5 Monate im Sonnenlicht.

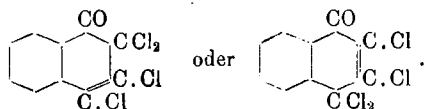
	<i>trans</i> - Säure	<i>cis</i> - Säure	$\alpha$ -Truxill- säure	$\beta$ -Truxin- säure	Harz und Benzaldehyd
I.	5 %	—	—	37.5 %	57.5 %
II.	6 »	—	—	38.1 »	55.9 »

<sup>1)</sup> Z. Kr. 10, 329 [1885].

Da nach de Jong aus einer Lösung des zimtsauren Natriums die  $\beta$ -Zimtsäure gefällt wird, dürfte bei unseren Versuchen wenigstens zu Anfang nur diese Säure belichtet worden sein.

Ohne den spezifischen Unterschieden der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zimtsäure Rechnung zu tragen, schließt de Jong (loc. cit. S. 466 suba), daß »die *trans* Säure  $\alpha$ - und  $\beta$ -Truxillsäure geben kann«. Dieser Satz ist in solcher Verallgemeinerung nicht zutreffend; ebenso wenig wie der zweite Satz (sub b), nach dem »das Entstehen von  $\beta$ -Truxillsäure aus *allo*-Zimtsäure nicht direkt, sondern indirekt über die *trans*-Säure vor sich geht«. Eine solche Deutung dieses Vorganges würde allen bisherigen Erfahrungen widersprechen. Wäre nicht viel wahrscheinlicher die umgekehrte Annahme, nach der die sehr reaktive  $\beta$ -Zimtsäure (schneller als die  $\alpha$ -Zimtsäure) zur *allo*-Zimtsäure isomerisiert und diese dann normalerweise zur  $\beta$ -Truxinsäure polymerisiert werde? Hiernach würde sich dann das ganze Problem auf die Frage nach der ungleichen Geschwindigkeit der Photo-isomerisierung der beiden *trans*-Zimtsäuren zur *cis*-Säure zuspitzen. Für eine Erörterung dieser Frage muß man vor allem gegenwärtig halten, daß die hier vorliegenden Photoreaktionen nicht in Lösungen oder Schmelzflüssen, sondern in Krystallen vor sich gehen. Träfe nämlich das erstere zu, dann würde natürlich eine solche Geschwindigkeitsdifferenz in isotropen Medien für eine chemische Verschiedenheit, d. h. für die chemische Isomerie der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zimtsäuren sprechen. Ganz anders in krystallisierten Gebilden. Wir wissen, daß die Lichtdurchlässigkeit und die Lichtabsorption anisotroper Krystalle je nach der Achsenrichtung verschieden sind, und daß demnach auch die Geschwindigkeit der Lichtreaktionen auf den ungleichen Flächen eines solchen Krystalls verschieden sein wird. Da nun nach Lehmann die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Zimtsäure sehr verschiedene Krystallausbildung haben, könnte auch hiervon das sehr abweichende photochemische Verhalten der beiden Säuren abhängen.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zimtsäure brauchten also nach unserer Interpretation ihrer Lichtvorgänge nicht chemisch isomer zu sein, sondern könnten ebenso gut als zwei Formen einer dimorphen Zimtsäure angesprochen werden<sup>1)</sup>.

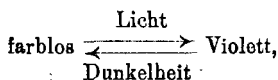
<sup>1)</sup> Ähnlich liegen die Verhältnisse bei anderen Verbindungen, z. B. beim  $\beta$ -Tetrachlor- $\alpha$ -keto-naphthalin (Schmp. 115,5°):



Seine aus Lösungen abgeschiedenen rhombischen Krystalle sind stark phototrop:

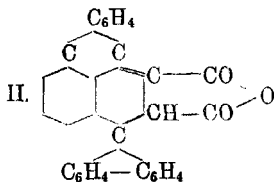
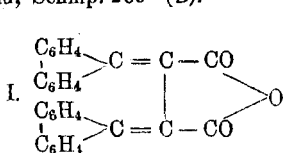
Zur experimentellen Prüfung dieser heiklen Frage sind natürlich sehr viele, bereits begonnene Einzelversuche erforderlich, bei denen aber nicht, wie in den letzten Berichten von de Jong nur die Ausbeuten an den beiden Polymeren, sondern, wie früher üblich, auch der Gehalt der Belichtungsprodukte an monomeren Säuren berücksichtigt werden wird. Diese in der letzten Abhandlung de Jongs vorhandene Lücke muß unbedingt ausgefüllt werden.

Werden somit die beiden ersten Sätze de Jongs (sub a und b) beanstandet, so gilt dies auch von seinem dritten Satze (sub c), nach dem er seine frühere 1912 geäußerte Annahme — Entstehung von 1 Mol.  $\beta$ -Truxinsäure aus je 1 Mol. *trans*- und *allo*-Zimtsäure — selbst widerlegt habe. Diese Widerlegung ist erst durch unsere Arbeiten erfolgt.



während die durch längeres Erwärmen auf 100° verwitterten Krystalle, ebenso wie ihre wieder erstarrten Schmelzen diese Eigenschaften vollkommen verloren haben (Marckwald, Ph. Ch. 30, 143 [1899]; vergl. A. 359, 36 [1908]). Wir haben also zwei Formen des Ketons, eine licht-empfindliche und eine licht-stabile, von denen aber die letztere durch bloßes Umkrystallisieren wieder in die erste phototrope Form übergeführt werden kann.

Durch Kondensation von Fluorenon und Bernsteinsäure-ester entstehen Fulgensäuren, die bei der Anhydrierung drei prächtig krystallisierende, chemisch verschiedene Bis-diphenyl-fulgide (I.) liefern, das rote *allo*-Fulgid, Schmp. 244° (A $\alpha$ ), das gelbe *allo*-Fulgid, Schmp. 244° (A $\beta$ ) und das grünschwartz erscheinende, in Wahrheit aber purpurne, kantharidenglänzende Fulgid, Schmp. 209° (B).



Die Krystalle der beiden *allo*-Fulgide sind lichtstabil, die Krystalle des purpurnen Fulgids B werden durch Bestrahlung mit Sonnenlicht in wenigen Stunden in ein gelbes, isomeres Photo-anhydrid von Dihydro-naphthalin-Konstitution (II.) umgelagert (vergl. Jüntgen, Dissertat., Leipzig 1908, 21; Dietzel, Dissertat., Leipzig 1921, 93). Bei Belichtung ihrer Lösungen, beispielsweise in Aceton, liefern alle drei Fulgide das obige Photo-anhydrid; A $\alpha$  und A $\beta$  jedoch nur nach intermediärer Umlagerung in B. Ich werde demnächst hierüber im Zusammenhange mit der Photochemie anderer Fulgide berichten.

Stobbe.

Schließlich behandelt de Jong in einem besonderen Abschnitte noch den Einfluß der Temperatur auf das »Entstehen der  $\alpha$ -Truxillsäure beim Belichten der *allo*-Zimtsäure«. Er meint, daß die Temperatursteigerung allein die Ausbeute an  $\alpha$ -Truxillsäure erhöhe. Hiergegen ist nochmals zu betonen, daß nicht die höhere Temperatur allein, sondern vornehmlich das Flüssigwerden der *allo*-Zimtsäure bei Temperaturen über 60° maßgebend ist. In der *allo*-Zimtsäure-Schmelze findet, wie oben eingehend dargetan, eine sehr leichte Isomerisierung zur *trans*-Säure statt. Und wird dann der zu kälterer Tageszeit oder über Nacht wieder erstarrte Schmelzfluß weiter belichtet, so entsteht eben aus der darin enthaltenen  $\alpha$ -Zimtsäure (fest) mehr  $\alpha$ -Truxillsäure, als wenn die ursprüngliche *allo*-Zimtsäure bei niederen Tagestemperaturen ohne intermediäre Verflüssigung belichtet worden wäre.

## Beschreibung der Versuche.

### Zur Darstellung der *allo*-Zimtsäure<sup>1)</sup>.

1. *Durch Halbreduktion aus phenyl-propionsaurem Natrium nach Paal und Hartmann*<sup>2)</sup>: Auf Empfehlung des Hrn. Geheimrat Paal, dem wir für seine freundliche Unterstützung und für die Überlassung seiner Apparate bestens danken, diente als Katalysator ein auf Bariumsulfat niedergeschlagenes, feinverteiltes Palladium. Die Reduktion verlief glatt und viel schneller, als nach den früher angegebenen Verfahren. Bei Anwendung von 0.1 g Palladium waren 15 g Phenyl-propionsäure bereits in 90 Min., 24 g in 210 Min. reduziert. Zu ihrer Reinigung wird die *allo* Säure am besten mit Wasser, überschüssigem Bariumcarbonat und Tierkohle gekocht, dann die Salzlösung filtriert, angesäuert, die freie Säure ausgeäthert, der Extrakt im trocknen Luftstrom eingedunstet und der Rückstand aus Lignoïn (Sdp. 60—70°) umkrystallisiert.

### 2. Aus *trans*-Zimtsäure auf photochemischem Wege nach Störmer<sup>3)</sup>.

Benzol-Lösung (3.5:100) in Uviolglas-Röhren von 2—3 cm lichter Weite 100 Stdn. an Schottscher Uviolampe bestrahlt: Ausbeute 25—30% *allo*-Säure (in Übereinstimmung mit Störmer).

Benzol-Lösung in Uviolglas-Kugeln von 500 ccm Inhalt 147 Stdn. an Quarz-Quecksilberlampe bestrahlt: Ausbeute 13% *allo*-Säure.

Benzol-Lösung in Uviolglas-Gefäßen 6—8 Wochen in direktem Sonnenlicht: 10—17% *allo*-Säure.

<sup>1)</sup> Näheres bei Steinberger, Dissertat., Leipzig 1921.

<sup>2)</sup> B. 42, 3930 [1909].

<sup>3)</sup> B. 42, 4869 [1909].

Die Aufarbeitung der Belichtungsprodukte wie oben. Zur Entfernung der bei den Lichtreaktionen entstandenen, teilweise recht erheblichen Mengen gelber, harziger Beimengungen wurden die Bariumsalze wiederholt mit Alkohol ausgekocht.

Die quantitative Trennung der bei der Belichtung von *cis*- und *trans*-Zimtsäure entstehenden Reaktionsprodukte.

Hierfür kamen in Betracht die Verfahren von de Jong<sup>1)</sup> und Störmer<sup>2)</sup>. Wir haben beide kombiniert und das Reaktionsgemisch zunächst mit einer hinreichenden Menge Benzol auf dem Wasserbad digeriert. Nachdem das Ganze einen Tag im Dunkeln gestanden hatte, wurde filtriert. Die Lösung enthielt die Zimtsäuren, der ungelöste Anteil das Truxillsäure-Gemisch, das gewogen und auf seinen Schmelzpunkt untersucht wurde.

Die Trennung der  $\alpha$ -Truxill- von der  $\beta$ -Truxinsäure erfolgte nach de Jong. Zur Trennung der Zimtsäuren wurden zwei Petroläther-Fractionen (Sdp. 30—40° u. Sdp. 60—70°) verwandt.

10 ccm (Sdp. 30—40°)	lösen	0.0025 g	<i>trans</i> -Säure	(10.5°)
10 „ „ „	„	ca. 0.20 „	<i>allo</i> - „	„
10 „ (Sdp. 60—70°)	„	0.0048 „	<i>trans</i> - „	(10.5°)
10 „ „ „	„	ca. 0.35 „	<i>allo</i> - „	„

Man verdampft also die ursprüngliche Benzollösung zur Trockne, digeriert den Rückstand mit einer der beiden Petroläther-Sorten, filtriert von der ungelösten *trans*-Säure ab und erhält nach dem Eindunsten des Filtrats die *cis*-Säure. Von dem durch Wägung für die *cis* Säure gefundenen Wert ist noch die im Petroläther mitgelöste geringe Menge *trans*-Zimtsäure in Abzug zu bringen und dieser Betrag dem für *trans*-Zimtsäure gefundenen zuzuzählen. Etwaige Beimengungen von Benzaldehyd, Benzoesäure,  $\epsilon$ -Truxillsäure<sup>3)</sup> und Harz wurden meist nicht berücksichtigt.

Die analytische Bestimmung der dimeren und ihre Trennung von den monomeren Säuren ist recht genau. Dagegen krankt die quantitative Trennung der Monocarbonsäuren daran, daß der Petroläther bei niedriger Temperatur nur schwer völlig verdunstet, also zu hohe Werte gefunden werden, während bei höherer Temperatur leicht Verluste durch Sublimation von Zimtsäure eintreten.

<sup>1)</sup> R. 31, 258 [1912]. Ein Verfahren zur Trennung auch der anderen hier zu vernachlässigenden Truxill- und Truxinsäuren s. C. 1919, III 1000.

<sup>2)</sup> B. 52, 1262 [1919]. Ein anderes Verfahren ist beschrieben von Störmer und Laage, B. 54, 80 [1921].

<sup>3)</sup> Störmer und Emmel, B. 53, 500 [1920].

### Belichtungsversuche mit *cis*- und *trans*-Zimtsäure.

#### Belichtung flüssiger *allo*-Zimtsäure-Schmelze an der Quarzlampe:

1. 2 g *allo*-Säure in dauernd flüssigem Zustand 85 Stdn. belichtet. Lampenabstand 1—2 cm. Starke Braunfärbung.

In 1.6222 g des Reaktionsprodukts gef. 0.5818 g *cis*-Säure und 1.0401 g *trans*-Säure (nebst Nebenprodukten). Truxillsäure war nicht entstanden.

Ergebnis: 35.86 % *cis*-Säure und 64.12 % *trans*-Säure (die gelben Nebenprodukte eingerechnet).

2. 2.2 g *allo*-Säure in flüssigem Zustand 96 Stdn. belichtet. Starke Braunfärbung.

In 1.9262 g des Reaktionsprodukts gef. 1.1508 g *trans*-Säure (einschließlich brauner Nebenprodukte); aus Petroläther (Sdp. 90—100°) umkristallisiert, Schmp. 130°. Truxillsäure war nicht entstanden.

Ergebnis: 40.3 % *cis*-Säure, 59.7 % *trans*-Säure.

#### Belichtung von Zimtsäuren in fester Form.

I. Versuche an der Quarz-Quecksilberlampe: 1a 1.5 g *allo*-Zimtsäure, erstarrte Schmelze, in einer Petri-Schale 200 Stdn. belichtet. 6—7 cm Lampenabstand. Gelbfärbung.

In 0.6242 g des Reaktionsprodukts gef. 0.5966 g Monocarbonsäuren (0.3922 g *cis*-Säure u. 0.2234 g *trans*-Säure nebst Verunreinigungen, die wohl aus Benzoesäure u. harzigen Nebenprodukten bestanden), und 0.0276 g Truxillsäure-Gemisch (Schmp. 195—200°).

0.0248 g Truxillsäure-Gemisch, in 10 ccm Kalilauge, erforderten 7.86 ccm Schwefelsäure; also gef.: — g  $\alpha$ -Truxillsäure, 0.0297 g  $\beta$ -Truxinsäure. (Der gefundene Mehrbetrag an  $\beta$ -Truxinsäure liegt innerhalb der Versuchsfehlergrenzen).

Ergebnis: 60,9 % *cis*-Säure, 34.7 % *trans*-Säure, 4.4 %  $\beta$ -Truxinsäure.

I, 1b. 1 g *allo*- u. 1 g *trans*-Zimtsäure, Versuchsbedingungen wie oben. Gelbfärbung.

In 1.3326 g des Reaktionsprodukts gef. 1.2580 g Monocarbonsäuren. (0.5609 g *cis*-Säure u. 0.7918 g *trans*-Säure nebst Verunreinigungen) u. 0.0746 g Truxillsäure-Gemisch (Schmp. 240—271°).

0.0599 g Truxillsäure-Gemisch, in 10 ccm Kalilauge, erforderten 7.80 ccm Schwefelsäure; also gef. 0.0291 g  $\alpha$ -Truxillsäure (Schmp. 272—274°) u. 0.0308 g  $\beta$ -Truxinsäure.

Ergebnis: 39.1 % *cis*-Säure, 55.3 % *trans*-Säure, 2.7 %  $\alpha$ -Truxillsäure, 2.9 %  $\beta$ -Truxinsäure.



I, 2. 1.5 g *allo*- u. 1.5 g *trans*-Zimtsäure, erstarrte Schmelze, in einer Petri-Schale 360 Stdn. belichtet. Gelbfärbung. Vorübergehende Verflüssigung während der Belichtung.

In 2.3175 g des Reaktionsprodukts gef. 2.1545 g Monocarbonsäuren (0.1226 g *cis*-Säure u. 1.9174 g *trans*-Säure nebst Verunreinigungen) und 0.1630 g Truxillsäure-Gemisch (Schmp. 258—264°).

0.1598 g Truxillsäure-Gemisch, in 20 ccm Kalilauge, erforderten 17.8 ccm Schwefelsäure; also gef. 0.1359 g  $\alpha$ -Truxillsäure (Schmp. 274—275°), 0.0239 g  $\beta$ -Truxinsäure.

Ergebnis: 5.6 % *cis*-Säure, 87.4 % *trans*-Säure, 5.9 %  $\alpha$ -Truxillsäure, 1.1 %  $\beta$ -Truxinsäure.

I, 3. 0.8 g *allo*- u. 1.6 g *trans*-Zimtsäure, erstarrte Schmelze, in einer Petri-Schale 112 Stdn. belichtet. Gelbfärbung.

In 2.0863 g des Rohprodukts gef. 2.0026 g Monocarbonsäuren (0.3848 g *cis*-Säure u. 1.5828 g *trans*-Säure nebst Verunreinigungen) u. 0.0837 g Truxillsäure-Gemisch (Schmp. 274—275°); also fast nur  $\alpha$ -Truxillsäure.

Ergebnis: 18.8 % *cis*-Säure, 77.2 % *trans*-Säure, 4 %  $\alpha$ -Truxillsäure.

I, 4a. 1.0012 g *allo*-Säure, feinverteilt durch Verdunsten der ätherischen Lösung in einem Quarzkolben. 364 Belichtungsstunden, in 20 cm Abstand über der Lampe hängend.

Gewicht des rein weißen Reaktionsprodukts 0.9944 g. Darin gef. 0.9942 g Monocarbonsäure-Gemisch (0.9338 g *cis*-Säure u. 0.0152 g *trans*-Säure), keine Truxillsäuren.

Ergebnis: 97.7 % *cis*-Säure, 1.6 % *trans*-Säure, 0.7 % Gewichtsverlust.

I, 4b. 1.0140 g *allo*- u. 1.0010 g *trans*-Zimtsäure, Versuchsbedingungen wie oben.

Gewicht des rein weißen Reaktionsprodukts 2.0042 g. Darin gef. 1.9990 g Monocarbonsäure-Gemisch (0.9616 g *cis*-Säure u. 1.0142 g *trans*-Säure) u. 0.0052 g Truxillsäuren.

Ergebnis: 48.3 % *cis*-Säure, 50.9 % *trans*-Säure, 0.3 % Truxillsäuren, 0.5 % Gewichtsverlust.

I, 4c. 1.5838 g *trans*-Zimtsäure, Versuchsbedingungen wie oben.

Gewicht des rein weißen Reaktionsprodukts 1.5768 g. Darin gef. 1.5458 g Monocarbonsäuren (Schmp. 129—133°, also fast nur *trans*-Zimtsäure) u. 0.0310 g Truxillsäure-Gemisch.

Ergebnis: 97.6 % *trans*-Säure, 2 % Truxillsäuren, 0.4 % Substanzverlust.

## II. Versuche im Sonnenlicht.

Die Belichtung erfolgte zwischen zwei Glasplatten. Die Versuchsobjekte blieben fest und fast rein weiß.

II, 1a. 5 g *allo*-Zimtsäure, pulverisiert. 14 Belichtungstage, meist trüb.

In 1.0491 g des Reaktionsprodukts gef. 0.8569 g Monocarbonsäuren (0.4532 g *cis*-Säure (Schmp. 45–62°) u. 0.3772 g *trans*-Säure (Schmp. 124–130°) u. 0.1922 g Truxillsäure-Gemisch (Schmp. 195–207°). Dieses, mit Benzol gereinigt, schmolz bei 206–208°, war also reine  $\beta$ -Truxinsäure.  $\alpha$ -Truxillsäure war nicht nachweisbar.

Ergebnis: 44.6 % *cis*-Säure, 37.1 % *trans*-Säure, 18.3 %  $\beta$ -Truxinsäure.

II, 1b. Nach weiteren 14 Belichtungstagen bei strahlender Sonnenbeleuchtung:

In 1.0966 g des Reaktionsprodukts gef. 0.3176 g Monocarbonsäure (0.2416 g *trans*-Säure, der Rest harziges Nebenprodukt) u. 0.7790 g Truxillsäure-Gemisch.

0.2822 g Truxillsäure-Gemisch, in 20 ccm Kalilauge, erforderten 7.37 ccm Schwefelsäure, also gef. 0.0799 g  $\alpha$ -Truxillsäure (Schmp. 274–276°) u. 0.2023 g  $\beta$ -Truxinsäure (Schmp. 206–208°).

Ergebnis: 22 % *trans*-Säure, 20.1 %  $\alpha$ -Truxillsäure, 50.9 %  $\beta$ -Truxinsäure, 7 % Harz.

II, 2a. 1 g *allo* Zimtsäure, pulverisiert. 17 Belichtungstage.

In 0.9649 g des Rohprodukts gef. 0.5213 g Monocarbonsäuren (0.1528 g *cis*-Säure u. 0.4037 g *trans*-Säure (Schmp. 120–128°) u. 0.4436 g Truxillsäure-Gemisch (Schmp. 204–222°).

0.4374 g Truxillsäure-Gemisch, in 30 ccm Kalilauge, erforderten 11.15 ccm Schwefelsäure; also gef. 0.1356 g  $\alpha$ -Truxillsäure (Schmp. 272–273°) u. 0.3018 g  $\beta$ -Truxinsäure (Schmp. 205–207°).

Ergebnis: 14.8 % *cis*-Säure, 39.2 % *trans*-Säure, 14.3 %  $\alpha$ -Truxillsäure, 31.7 %  $\beta$ -Truxinsäure.

II, 2b.  $\frac{1}{2}$  g *allo*- u.  $\frac{1}{2}$  g *trans*-Säure, Versuchsbedingungen wie oben.

In 0.8948 g des Reaktionsprodukts gef. 0.2410 g Monocarbonsäuren (0.0576 g *cis*- und 0.1734 g *trans*-Säure (Schmp. 123–128°) u. 0.6538 g Truxillsäure-Gemisch (Schmp. 206–260°).

0.6488 g Truxillsäure-Gemisch, in 50 ccm Kalilauge, erforderten 38.35 ccm Schwefelsäure; also gef. 0.4838 g  $\alpha$ -Truxillsäure (Schmp. 273–275°) u. 0.1650 g  $\beta$ -Truxinsäure (Schmp. 205–207°).

Ergebnis: 6.7 % *cis*-Säure, 20.2 % *trans*-Säure, 54.5 %  $\alpha$ -Truxillsäure, 18.6 %  $\beta$ -Truxinsäure.

II, 3a. 1 g *allo*-Säure, erstarrte Schmelze. 20 Belichtungstage.

In 0.8299 g des Reaktionsprodukts gef. 0.3789 g Monocarbonsäuren (0.1016 g *cis*-Säure u. 0.2762 g *trans*-Säure) u. 0.4510 g Truxillsäure-Gemisch (Schmp. 204—260°).

0.4476 g Truxillsäure-Gemisch, in 40 ccm Kalilauge, erforderten 22.40 ccm Schwefelsäure; also gef. 0.1741 g  $\alpha$ -Truxillsäure u. 0.2735 g  $\beta$ -Truxinsäure (Schmp. 206—207°).

Ergebnis: 12.3 % *cis*-Säure, 33.4 % *trans*-Säure, 21.1 %  $\alpha$ -Truxillsäure, 33.2 %  $\beta$ -Truxinsäure.

II, 3b.  $\frac{1}{2}$  g *allo*- u.  $\frac{1}{2}$  g *trans*-Säure, Versuchsbedingungen wie oben.

In 0.8030 g des Reaktionsprodukts gef. 0.4173 g Monocarbonsäuren (0.0982 g *cis*-Säure u. 0.3050 g *trans*-Säure (Schmp. 123—131°)) u. 0.3857 g Truxillsäure-Gemisch (Schmp. 235—270°),

0.3810 g Truxillsäure-Gemisch, in 30 ccm Kalilauge, erforderten 20.48 ccm Schwefelsäure; also gef. 0.2388 g  $\alpha$ -Truxillsäure u. 0.1422 g  $\beta$ -Truxinsäure (Schmp. 206—208°).

Ergebnis: 12.7 % *cis*-Säure, 39.3 % *trans*-Säure, 30.1 %  $\alpha$ -Truxillsäure, 17.9 %  $\beta$ -Truxinsäure.

II, 4a. 1.5 g *allo*-Säure, erstarrte Schmelze. 27 Belichtungstage.

In 1.3926 g des Reaktionsprodukts gef. 0.8660 g Monocarbonsäuren (0.1224 g *cis*-Säure und 0.8100 g *trans*-Säure (Schmp. 120—130°)) u. 0.5266 g Truxillsäure-Gemisch (Schmp. 203—208°).

0.4693 g Truxillsäure-Gemisch, in 40 ccm Kalilauge, erforderten 14.55 ccm Schwefelsäure; also gef. 0.0615 g  $\alpha$ -Truxillsäure (Schmp. 270—274°) u. 0.4078 g  $\beta$ -Truxinsäure (Schmp. 206—207°).

Ergebnis: 8.2 % *cis* Säure, 54 % *trans*-Säure, 4.9 %  $\alpha$ -Truxillsäure, 32.9 %  $\beta$  Truxinsäure.

II, 4b. 1 g *allo*- u. 1 g *trans*-Säure, Versuchsbedingungen wie oben.

In 1.5832 g des Reaktionsprodukts gef. 0.8996 g Monocarbonsäuren (0.1290 g *cis*-Säure u. 0.7730 g *trans*-Säure) u. 0.6836 g Truxillsäure-Gemisch (Schmp. 220—260°).

0.6796 g Truxillsäure-Gemisch, in 50 ccm Kalilauge, erforderten 36.10 ccm Schwefelsäure; also gef. 0.4761 g  $\alpha$ -Truxillsäure und 0.2035 g  $\beta$ -Truxinsäure (Schmp. 204—207°).

Ergebnis: 8.1 % *cis*-Säure, 48.7 % *trans*-Säure, 30.3 %  $\alpha$ -Truxillsäure, 12.9 %  $\beta$ -Truxinsäure.

II, 5a. 1.5 g *allo* Säure, pulverisiert. 27 Belichtungstage.

In 1.4281 g des Reaktionsprodukts gef. 0.5860 g Monocarbonsäuren (0.1030 g *cis*-Säure u. 0.5570 g *trans*-Säure) u. 0.6836 g Truxillsäure-Gemisch (Schmp. 205—207°).

0.8350 g Truxillsäure-Gemisch, in 60 ccm Kalilauge, erforderten 15.93 ccm Schwefelsäure; also gef. 0.1226 g  $\alpha$ -Truxillsäure u. 0.7124 g  $\beta$ -Truxinsäure (Schmp. 206—207°).

Ergebnis: 6.4 % *cis*-Säure, 34.6 % *trans*-Säure, 8.7 %  $\alpha$ -Truxillsäure, 50.3 %  $\beta$ -Truxinsäure.

II, 5b. 1 g *allo*- u. 1 g *trans*-Säure, pulverisiert. Versuchsbedingungen wie oben.

In 1.7548 g des Reaktionsprodukts gef. 0.4848 g Monocarbonsäuren (0.0636 g *cis*-Säure u. 0.4398 g *trans*-Säure) u. 1.2700 g Truxillsäure-Gemisch (Schmp. 220—260°).

1.2622 g Truxillsäure-Gemisch, in 90 ccm Kalilauge, erforderten 70.10 ccm Schwefelsäure; also gef. 0.9835 g  $\alpha$ -Truxillsäure u. 0.2787 g  $\beta$ -Truxinsäure (Schmp. 204—207°).

Ergebnis: 3.5 % *cis*-Säure, 24.1 % *trans*-Säure, 56.4 %  $\alpha$ -Truxillsäure, 16 %  $\beta$ -Truxinsäure.

II, 6. 3 g *trans*-Zimtsäure, pulverisiert. 23 Belichtungstage.

In 2.5866 g des Reaktionsprodukts gef. 0.3692 g Monocarbonsäuren und 2.2174 g Truxillsäure, die bei 267—275° schmolz, also in der Hauptsache  $\alpha$ -Truxillsäure war.

Das Monocarbonsäure-Gemisch, mit Ligroin ausgezogen, schmolz bei 132—133°, war also *trans*-Zimtsäure. In das Ligroin waren nur 0.0185 g vom Schmp. 115—128° gegangen; also auch *trans*-Säure mit geringen Beimengungen (*cis*-Säure?).

Ergebnis: 14.3 % *trans*-Säure, 85.7 %  $\alpha$ -Truxillsäure (ohne Berücksichtigung der Nebenprodukte).

#### Belichtung salzsaurer Suspensionen im Sonnenlicht.

Die Versuchsobjekte wurden in 14 ccm 2-n. Natronlauge gelöst, mit 4 ccm konz. Salzsäure gefällt und mit 16 ccm Wasser versetzt. Die Belichtung erfolgte in Glaskolben gleicher Beschaffenheit.

a) 1 g *allo*-Säure. 9 Belichtungstage. Benzaldehyd-Geruch.

Filtrerrückstand (weiß): 0.8904 g. Aus dem salzsauren Filtrat durch Ausäthern erhalten: 0.0768 g harziges Nebenprodukt.

Im Filtrerrückstand gef. 0.5210 g *trans*-Zimtsäure (mit Ligroin gereinigt, Schmp. 128—134°), keine *cis*-Zimtsäure, 0.3694 g Truxillsäure-Gemisch (Schmp. 200—203°).

0.2596 g Truxillsäure-Gemisch, in 20 ccm Kalilauge, erforderten 4.33 ccm Schwefelsäure; also gef. 0.2542 g  $\beta$ -Truxinsäure (Schmp. 205—208°); da in der titrierten Flüssigkeit  $\alpha$ -Truxillsäure nicht nachzuweisen war, war wohl nur  $\beta$ -Truxinsäure vorhanden.

Ergebnis: 53.9 % *trans*-Säure, 38.2 %  $\beta$ -Truxinsäure, 7.9 % Harz.

1 b.  $\frac{1}{2}$  g *allo*- und  $\frac{1}{2}$  g *trans*-Säure. Versuchsbedingungen wie oben. Benzaldehyd-Geruch.

Filtrerrückstand (weiß): 0.8998 g. Aus dem salzsauren Filtrat durch Ausäthern erhalten: 0.0482 g harziges Nebenprodukt.

Im Filtrerrückstand gef. 0.5536 g *trans*-Zimtsäure (mit Ligroin gereinigt, Schmp. 128—133°), keine *cis*-Zimtsäure, 0.3462 g Truxillsäure-Gemisch (Schmp. 240—265°).

0.3390 g Truxillsäure-Gemisch, in 35 ccm Kalilauge, erforderten 23.60 ccm Schwefelsäure; also gef. 0.1680 g  $\alpha$ -Truxillsäure u. 0.1710 g  $\beta$ -Truxinsäure (Schmp. 206—207°).

Ergebnis: 58.4 % *trans*-Säure, 18.1 %  $\alpha$ -Truxillsäure, 18.4 %  $\beta$ -Truxinsäure, 5.1 % Harz.

2 a. 1 g *allo*-Säure. 20 Belichtungstage. Benzaldehyd-Geruch.

Filtrerrückstand (schwach gelblich): 0.8410 g. Aus dem salzsaurem Filtrat durch Ausäthern erhalten: 0.0732 g harziges Nebenprodukt.

Im Filtrerrückstand gef. 0.4894 g *trans*-Zimtsäure (wohl mit etwas Benzoesäure; die *trans*-Säure, mit Ligroin gereinigt und aus Wasser umkrystallisiert, schmolz bei 130—134° und reduzierte sodaalkalisches Permanganat); keine *cis*-Zimtsäure, 0.3516 g Truxillsäure-Gemisch (Schmp. 204—208°).

0.3470 g Truxillsäure-Gemisch, in 30 ccm Kalilauge, erforderten 8.68 ccm Schwefelsäure; also gef. 0.0030 g  $\alpha$ -Truxillsäure (Schmp. 270—274°) u. 0.3440 g  $\beta$ -Truxinsäure (Schmp. 206—208°).

Ergebnis: 53.53 % *trans*-Säure, 0.33 %  $\alpha$ -Truxillsäure, 38.13 %  $\beta$ -Truxinsäure, 8.01 % Harz.

2 b.  $\frac{1}{2}$  g *allo*- u.  $\frac{1}{2}$  g *trans*-Säure. Versuchsbedingungen wie oben. Benzaldehyd-Geruch.

Filtrerrückstand (schwach gelblich): 0.8976 g. Aus dem salzsauren Filtrat durch Ausäthern erhalten: 0.0674 g harziges Nebenprodukt.

Im Filtrerrückstand gef. 0.5366 g *trans*-Zimtsäure (wohl mit etwas Benzoesäure), keine *cis*-Zimtsäure, 0.3610 g Truxillsäure-Gemisch (Schmp. 230—260°).

0.3574 g Truxillsäure-Gemisch, in 30 ccm Kalilauge, erforderten 20.00 ccm Schwefelsäure; also gef. 0.2069 g  $\alpha$ -Truxillsäure (Schmp. 274—275°) u. 0.1505 g  $\beta$ -Truxinsäure (Schmp. 206—207°).

Ergebnis: 55.6 % *trans*-Säure, 21.7 %  $\alpha$ -Truxillsäure, 15.7 %  $\beta$ -Truxinsäure, 7 % Harz.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.