

Bei dieser Gelegenheit wurde festgestellt, daß auch die butyl-cumarsauren Erdalkalisalze in Äther löslich sind.

Die Belichtung der Amyl-cumarsäure erfolgte in methylalkoholischer Lösung und zwar 10, 14 und 20 Tage lang, wonach das Gleichgewicht erreicht war. Die Mengen der hierbei in die *allo*-Form umgelagerten Säure betragen 60, 78 und 80 % und die Ermittlung dieser erfolgte durch Überführung des Säuregemisches in die Amide, die dann durch folgendes Ausziehen mit heißem Ligroin getrennt wurden. Mit Leichtigkeit wurde hierbei das *iso*-Amyl-cumarinsäureamid vom Schmp. 76° erhalten, während der Rückstand aus dem Amyl-cumarsäureamid vom Schmp. 145° bestand.

In ganz ähnlich glatter Weise erfolgte die Umlagerung des Amyl-cumarsäureamids in methylalkoholischer Lösung, nur daß hier das Gleichgewicht schon nach 10 Tagen erreicht und die Trennung einfacher war. Durch Ausziehen mit heißem Ligroin wurden nach 10 wie nach 20 Tagen 90 % des Amyl-cumarinamids vom Schmp. 76° erhalten. Umgekehrt geht das *allo*-Amid an der Uviolampe zu etwa 10 % in das stabile Amid vom Schmp. 145° über.

Rostock, im April 1914.

## 260. R. Stoermer und H. Ladewig: Über Veresterungen durch ultraviolettes Licht.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 14. Mai 1914.)

Die Auffindung der Tatsache, daß sich eine Reihe von Säuren bei Anwesenheit eines Katalysators oder auch ohne solchen leicht bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in ihre Ester verwandeln lassen, verdanken wir einem Zufall. Wir gingen von dem Gedanken aus, daß die *cis-trans*-isomeren Dicarbonsäuren ringförmiger, gesättigter Kohlenwasserstoffe, die den stereoisomeren ungesättigten Carbonsäuren in vielen Stücken so sehr gleichen, derselben Umlagerung fähig sein müßten, die von so zahlreichen stabilen Äthylen-carbonsäuren zu ihren labilen Formen geführt hatte, und unterwarfen zu diesem Zweck die *trans*-Formen der Hexahydro-terephthalsäure und der Pentamethylen-1,2-dicarbonsäure in methylalkoholischer Lösung der Bestrahlung durch das Licht der Uviolampe. Zu unserer Überraschung erhielten wir niemals, auch nicht in andren Lösungsmitteln, die erwarteten *cis*-Formen, sondern in größerer oder geringerer Menge die Mono- oder Dimethylester der *trans*-Säuren.

Worauf der Mißerfolg bei der Umlagerung zurückzuführen ist, läßt sich vorläufig nicht sagen, vielleicht weil uns nicht genügend große Substanzmengen zur Verfügung standen, oder weil der Betrag der Umlagerung an der Uviolampe zu klein ist, oder die Energie der Schottischen Uviolampen überhaupt nicht ausreicht<sup>1)</sup>. Bei den ringförmigen *cis-trans*-Isomeren scheinen besondere Verhältnisse vorzuliegen, die einen absoluten Vergleich mit den ungesättigten Stereoisomeren nicht zulassen.

Diese letzteren werden in alkoholischer Lösung jedenfalls ohne weiteres nicht oder höchstens spurenweise in Ester übergeführt; sofort aber tritt dieser Vorgang ein, wenn man der Lösung eine Spur verdünnter Salzsäure an einem Glasstabe zufügt. Die Zimtsäure wird so nach 8-tägiger Belichtung zu fast 40 % verestert.

Benzoessäure wird in methylalkoholischer Lösung direkt in ihren Methylester übergeführt, nach 10 Tagen zu etwa 30 %. Durch Zusatz einer Spur verdünnter Säure wird der Betrag nahezu verdoppelt.

Möglicherweise ist der Vorgang der Esterbildung in den Pflanzen in ähnlicher Weise auf die ultravioletten Strahlen des Sonnenlichtes zurückzuführen.

Die nach Baeyer<sup>2)</sup> dargestellte *trans*-Hexahydro-terephthalsäure haben wir in verschiedenen Lösungsmitteln und verschieden lange belichtet. Setzt man sie in methylalkoholischer Lösung 10 Tage dem Uviollicht aus und zieht danach den Verdunstungsrückstand mit Chloroform aus, so erhält man eine in Soda lösliche Substanz, die bei 110—115°, nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und danach aus Ligroin bei 125° schmilzt und kleine, weiße, gegen Permanganat beständige Nadeln bildet. Die in einer Ausbeute von 10 % entstandene Verbindung ist der bisher unbekannte Halbest der fumaroiden Hexahydro-terephthalsäure, der nach der Verseifung wieder die bei 300° schmelzende Dicarbonsäure liefert.

0.1434 g Sbst.: 0.3023 g CO<sub>2</sub>, 0.0983 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 58.05, H 7.58.

Gef. » 58.3, » 7.66.

<sup>1)</sup> Nach neueren Versuchen scheint die Hexahydro-terephthalsäure an der Quarzlampe, die ich der Freigebigkeit der Leo-Gans-Stiftung verdanke, in Eisessig oder Pyridinlösung eine Veränderung zu erleiden, die ich indessen aus Mangel an Material noch nicht weiter verfolgen konnte. Darüber soll später berichtet werden.  
Stoermer.

<sup>2)</sup> A. 245, 169 [1888].

Die bei 161—162° schmelzende maleinoide Säure war nicht nachweisbar, doch ist es nicht ausgeschlossen, daß kleine Mengen ihres Halbesters der obigen Substanz beigemischt waren, da der Schmelzpunkt zu Anfang meist um 100° herum gefunden wurde.

Belichtet man die *trans*-Säure in methylalkoholischer Lösung 14 Tage lang, so treten bis zu 50 % des Dimethylesters der Säure auf. Bei noch längerer Bestrahlung haben wir zuweilen auch fast gar keine freie Säure, sondern nur den Dimethylester gefunden, zuweilen auch mit dem Halbester vereint. Für den Dimethylester gibt Herb<sup>1)</sup> den Schmp. 71° an, den auch wir beobachteten. Baeyer<sup>2)</sup> hat anfangs den Schmp. 58° gefunden, Stohmann<sup>3)</sup> hat gar keinen angegeben.

Ganz analog verliefen die Versuche, als wir die Perkinsche *trans*-Pentamethylen-1.2-dicarbonensäure<sup>4)</sup> vom Schmp. 162—163° in methylalkoholischer Lösung der Wirkung ultravioletter Strahlen aussetzten. Nach 10-tägiger Belichtung wurde das Lösungsmittel verdunstet und der Rückstand mit Ligroin oder Chloroform ausgezogen. Die hierbei erhaltene Substanz war löslich in Soda, beständig gegen Permanganat und krystallisierte aus verdünntem Alkohol in weißen, drusigen Nadeln vom Schmp. 45°. Sie erwies sich bei der Titration als einbasisch und als der bisher unbekannte Halbester der Säure.

0.3191 g Subst. verbrauchten 18.55 ccm  $\frac{N}{10}$ -NaOH.

$C_9H_{12}O_4$ . Ber. 18.54 ccm.

Belichtet man die *trans*-Säure 30 Tage unter denselben Bedingungen, so erhält man nach dem Verdunsten des Alkohols einen öligen Rückstand von unangenehmem Geruch nach Heringslake, der den Dimethylester enthält. Wir digerierten mit Sodalösung und schüttelten diese mit Äther aus. Das daraus zurückbleibende ebenso riechende Öl wurde mit Natronlauge verseift und beim Ansäuern fiel reine *trans*-Säure vom Schmp. 160° aus. Der in Soda lösliche Anteil ließ sich mittels Petroläthers in den Halbester und die zweibasische Säure zerlegen. Bei diesem Versuch wurden ca. 10 % des Dimethylesters und ebensoviel der Methylestersäure erhalten.

Auch hier fand sich kein sicherer Anhalt dafür, daß eine Umlagerung der *trans*- in die *cis*-Säure stattgefunden hatte.

#### Veresterung von Benzoesäure und Zimtsäure.

Belichtet man Benzoesäure (5 g) in methylalkoholischer Lösung an der Uviollampe, so macht sich schon nach 48 Stunden deut-

<sup>1)</sup> A. 258, 41 [1891].

<sup>2)</sup> B. 19, 1806 [1886].

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 43, 7 [1891].

<sup>4)</sup> Soc. 65, 572 [1894].

licher Estergeruch wahrnehmbar. Nach 8 Tagen wurde der Alkohol verdunstet und Säure und Ester durch Soda getrennt. Aus der Sodalösung ließen sich 3.3 g unveränderter Benzoesäure vom Schmp. 120° wiedergewinnen und der Ester gab nach der Verseifung sofort dieselbe reine Säure. Es waren also mindestens 30 % verestert.

Der gleiche Versuch, unter Zusatz einer Spur verdünnter Salzsäure angestellt, ergab schon am nächsten Tage den sehr charakteristischen Geruch des Methylesters. Nach 8-tägiger Belichtung waren nur noch 2.2 g Benzoesäure unverestert vorhanden und der ölige Ester war in reichlicher Menge gebildet. Die minimale Menge der Salzsäure hatte also eine starke, katalytische Beschleunigung der Esterbildung zur Folge gehabt, es waren 56 % Ester gebildet.

Zimtsäure erfährt ohne Zugabe einer Mineralsäure bei der Belichtung in alkoholischer Lösung keine nachweisbare Veresterung. Setzt man aber eine auch nur sehr geringe Menge verdünnter Salzsäure hinzu, so ist schon nach 24-stündiger Belichtung an der Uviolampe der eigentümliche Geruch des Zimtsäureesters wahrnehmbar. Die Verarbeitung von 4 g in Methylalkohol belichteter Zimtsäure erfolgte genau wie bei der Benzoesäure angegeben. Wir erhielten 2.5 g unveränderter Säure zurück, die von 105—108° schmolz und aus einem Gemisch von stabiler Säure und Alloximtsäure bestand. Mit kaltem Ligroin konnten daraus 0.7 g der letzteren isoliert werden. Die erhaltenen 1.5 g Zimtsäureester werden mit alkoholischer Kalilauge verseift und ergaben fast reine, stabile Säure, der höchstens Spuren von Alloxsäure beigemischt waren. Die Veresterung der Säure betrug also bei 8-tägiger Uviolbelichtung 37 %.

Rostock, April 1914.

## 261. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen. XXX.

(Eingegangen am 25. Mai 1914.)

In unserer heutigen Mitteilung veröffentlichen wir einige Versuche, die gewisse Lücken in unseren früheren Arbeiten ausfüllen sollen; gleichzeitig ergreifen wir die Gelegenheit, um einige Bemerkungen bezüglich einer in den Gazzetta chimica von Hrn. E. Paternò unlängst veröffentlichten Abhandlung zu machen.

Benzophenon und Benzaldehyd. Über diese Reaktion haben wir schon zweimal berichtet<sup>1)</sup>; wir konnten feststellen, daß durch die

<sup>1)</sup> B. 36, 1578 [1903] und 44, 1560 [1911].