

81. Hans Stobbe:
Lichtreaktionen der Allo- und Isozimtsäuren.

(Eingegangen am 24. Januar 1919.)

Die ersten Angaben über das photochemische Verhalten der im Titel genannten Säuren stammen von C. Liebermann¹⁾. Die Allozimtsäure (*cis*-Säure, 68°) und die Isozimtsäure (*cis*-Säure, 58°) liefern hiernach bei vierzehntägiger Sonnenbestrahlung 30 bzw. 50 % gewöhnliche *trans*-Zimtsäure (133°). Die gleiche Isomerisation vollzieht sich auch in benzolischer Lösung mit oder ohne Jodzusatz²⁾. Eine weitere Beobachtung Liebermanns³⁾, nach welcher 58°-Säure (fest) durch Sonnenbestrahlung in 68°-Säure (fest) umgewandelt werde, dürfte nach unseren heutigen Kenntnissen nicht auf eine Lichtwirkung, sondern auf eine bloße Entmischung⁴⁾ von Mischkrystallen, bestehend aus 58°- und 68°-Säure, zurückzuführen sein.

Nach Stoermer⁵⁾ bildet sich bei der Ultraviolettbestrahlung der benzolischen Lösungen genannter Säuren ein Gleichgewicht, das durch das Schema:



zum Ausdruck gebracht wird.

Weiterhin ist aus den Arbeiten von Bertram und Kürsten⁶⁾, Riiber⁷⁾, Ciamician und Silber⁸⁾ bekannt, daß eine der vier Isomeren, die *trans*-Säure, durch Sonnenbestrahlung ihrer Krystalle zu α -Truxillsäure, C₁₈H₁₆O₄, polymerisiert wird. Und so lag der Gedanke nahe, zu untersuchen, ob nicht die drei *cis*-Zimtsäuren außer den bisher beobachteten Photoisomerisierungen auch Photopolymerisationserscheinungen zeigen würden.

Versuch I. Hierzu dienten zwei 42°-Säure-Präparate verschiedener Herkunft. Das erste durch Schmelzen von 68°-Säure, das zweite durch Schmelzen von 58°-Säure hergestellt. Sie waren in gesonderten, mit Wattebüschen verschlossenen Kölbchen zwei Jahre lang, vom Frühjahr 1909 bis Frühjahr 1911, in farblosem Exsiccator dem Tageslichte eines hellen Zimmers ausgesetzt gewesen. Nachdem

¹⁾ B. 23, 2512 [1890].

²⁾ B. 28, 1446 [1895]; 42, 1031 Anm. [1909].

³⁾ B. 42, 1031 [1909].

⁴⁾ Stobbe und Schönburg, A. 402, 233 [1914].

⁵⁾ B. 42, 4865 [1909]; 44, 667 [1911]. Für methylalkoholische Lösung B. 47, 1806 [1914].

⁶⁾ J. pr. [2] 51, 324 [1895]. ⁷⁾ B. 35, 2908 [1902].

⁸⁾ B. 35, 4128 [1902].

ihre anfänglich durchsichtigen Krystalle im Verlaufe eines Monats porzellanartiges Aussehen¹⁾ bekommen hatten, waren sie allmählich in eine zusammengebackene Masse verwandelt, die von 55—100° schmolz. Beide äußerlich gleichen Belichtungsprodukte wurden durch kaltes Gasolin zerlegt in unveränderte 42°-Säure, die aus dem Auszug in wohlausgebildeten Formen krystallisierte, und in eine darin unlösliche, von 203—209° schmelzende Säure, die durch Mischschmelzprobe leicht als β -Truxillsäure, $C_{18}H_{16}O_4$, erkannt wurde. Andere Produkte wurden nicht beobachtet.

Versuch II (unter Mitwirkung von Jussik Pogossianz). Hierzu dienten drei *cis*-Zimtsäuren, die mir gerade von der gemeinschaftlich mit Kurt Schönburg²⁾ ausgeführten Untersuchung in größter Reinheit zur Verfügung standen. Um möglichst viel ultraviolette Strahlen zur Wirkung zu bringen, wurden die drei Säuren in drei verschlossenen Quarzröhrchen auf einem nach Süden gelegenen Altane während der heißen Julitage 1911 mit direktem Sonnenlicht bestrahlt. Sie verflüssigten sich mit ansteigender Tagestemperatur zu klaren Schmelzen; zuerst die 42°-Säure, später in den Vormittagsstunden die 58°-Säure und schließlich in der Mittagszeit sogar die 68°-Säure. Hierdurch waren die bekannten Isomerisierungen³⁾ 68°-Säure (flüssig) \rightarrow 42°-Säure und 58°-Säure (flüssig) \rightarrow 42°-Säure eingetreten, so daß nunmehr in allen drei Schmelzen Säuregemische mit vorwiegend 42°-Säure vorhanden waren. Wurden die gegen Abend wieder erstarrten Massen von neuem belichtet, so wiederholten sich in den nächsten drei Tagen dieselben Erscheinungen. Erst vom vierten Tage an waren an den der Sonne zugekehrten Quarzwänden feste, nicht mehr schmelzende Anteile gebildet, die sich weiterhin vermehrten und nach etwa acht Tagen die drei Gefäße vollständig erfüllten. Außerdem trat am zweiten Belichtungstage in allen drei Röhren ein deutlicher Benzaldehyd-Geruch auf, der erst gegen Ende der Belichtung wieder verschwand. Alle drei Reaktionsprodukte, die nach einmonatiger Belichtung etwas gebräunt waren, enthielten vornehmlich α -Truxillsäure, wenig β -Truxillsäure neben minimalen Mengen *trans*-Zimtsäure und Benzoesäure. Ihre Trennung erfolgte auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeiten. Gasolin löste Benzoesäure und wenig Zimtsäure, heißes Wasser den Rest der Zimtsäure und in den weiteren Auszügen β -Truxillsäure. α -Truxillsäure

¹⁾ Dieselbe Erscheinung ist für 68°-Säure und für 58°-Säure von Liebermann (B. 23, 2512 [1890]) und von Erlenmeyer, (B. 38, 2565 [1905]) beschrieben.

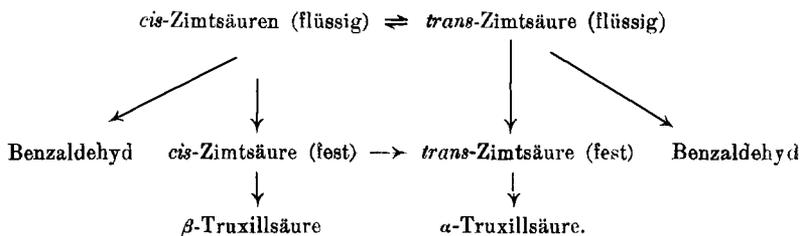
²⁾ A. 402, 187 [1914]. ³⁾ A. 402, 208 und 237 [1914].

blieb ungelöst zurück. Die Identifizierung der aus Alkohol umkristallisierten Truxillsäuren erfolgte durch Mischschmelzproben; Gemische von β -Säuren verschiedener Herkunft schmolzen bei 206–209°, Gemische von α -Säuren bei 274–275°.

Die beiden Versuche I und II haben zu recht abweichenden Ergebnissen geführt. Der Grund hierfür wird teils in der ungleichen Beschaffenheit des zur Wirkung gelangten Lichtes liegen, teils in der zeitweisen Verflüssigung der belichteten Produkte bei Versuch II. Wirkt, wie bei Versuch I, nur schwaches, ultraviolettarmes Licht, bis hinab zu $350\mu\mu$, auf die stets feste 42°-Säure, so erfolgt vornehmlich eine Polymerisation zur β -Truxillsäure. Wirkt dagegen, wie bei Versuch II, starkes, ultraviolettreiches Licht, bis zu $290\mu\mu$ abwärts, auf die teils geschmolzenen, teils festen *cis*-Zimtsäuren, so vollziehen sich zum mindesten vier Reaktionen:

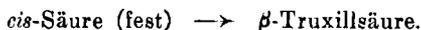
1. Polymerisation der *cis*-Säuren zur β -Truxillsäure,
2. Isomerisierung der *cis*-Säuren zur *trans*-Säure,
3. Polymerisation der *trans*-Säure zur α -Truxillsäure,
4. Autoxydation der monomeren Säuren zu Benzaldehyd.

Man darf annehmen, daß in den belichteten Schmelzen, ebenso wie in den oben erwähnten belichteten Benzollösungen Stoermers, zunächst ein Gleichgewicht entsteht zwischen den *cis*-Säuren und der *trans*-Säure und daß diese dann entweder in der Schmelze oder in dem erstarrten Zustande der Autoxydation und der Polymerisation anheimfallen:



Ist das Gleichgewicht stark nach rechts zugunsten der *trans*-Säure verschoben, so würde schon allein hierdurch das Überwiegen der α -Truxillsäure gegen die β -Säure erklärt sein. Es brauchte dann garnicht die sonst naheliegende Annahme gemacht zu werden, daß der oben ebenfalls gekennzeichnete Vorgang:

cis-Säure (fest) \rightarrow *trans*-Säure (fest) \rightarrow α -Truxillsäure
schneller verlief, als der Vorgang:



Zu der Autoxydationsreaktion sei bemerkt, daß Benzaldehyd in der Schmelze¹⁾ der *trans*-Zimtsäure entsteht, und daß Ciamician und Silber²⁾ das Auftreten dieses Aldehyds auch bei halbjähriger Belichtung einer in Wasser suspendierten und in Sauerstoffatmosphäre befindlichen *trans*-Zimtsäure nachgewiesen haben. Es dürften daher auch die energiereicheren *cis*-Säuren autoxydabel sein, wahrscheinlich sogar noch leichter als die energieärmere *trans*-Säure.

Bald nach dem Abschlusse meiner Arbeiten berichtete M. A. W. K. de Jong³⁾ über seine in Buitenzorg ausgeführten Versuche. Er hatte fein verteilte 42°-Säure 17 Tage lang nur während der Morgenstunden mit Sonnenlicht bestrahlt und dabei gewonnen: 11% α -Truxillsäure, 68% β -Truxillsäure und 21% *trans*-Zimtsäure. Nach meinen obigen Darlegungen läßt das Überwiegen der β -Truxillsäure darauf schließen, daß das belichtete Objekt während der kühleren Tageszeit, ebenso wie bei meinem Versuche I, dauernd in festem Zustand gewesen ist. Der verhältnismäßig schnelle Verlauf der Reaktion ist dem Tropenlicht zuzuschreiben. Bei zwei weiteren Versuchen, bei denen die Belichtungsbedingungen nicht angegeben sind, wurden wesentlich andere Resultate erhalten, im Mittel 45% α -Säure, 24% β -Säure und 31% *trans*-Säure. Hier überwiegt, wie bei meinem Versuche II, die α -Säure, so daß wohl ein teilweises Schmelzen des Versuchsobjektes vermutet werden darf. Benzaldehyd oder Benzoesäure werden bei allen drei Versuchen nicht erwähnt.

Wenn nun das Molekül der α -Truxillsäure sicher aus 2 Molekülen *trans*-Zimtsäure aufgebaut wird, glaubt de Jong annehmen zu müssen, daß 1 Molekül β -Truxillsäure nicht aus 2 Molekülen *cis*-Säure, sondern aus 1 Molekül *cis*- und 1 Molekül *trans*-Säure entstände. Meines Erachtens liegt nach unseren beiderseitigen Versuchen noch kein zwingender Grund zu einer solchen Hypothese vor. Auch spricht nicht etwa dafür die Bildung der *trans*-Säure bei der Depolymerisation der β -Säure⁴⁾, weil ja jede bei einem solchen Vorgang etwa auftretende *cis*-Säure infolge der gesteigerten Temperatur restlos in die *trans*-Säure übergehen würde. Man wird also gut tun, erst weitere, von de Jong angekündigte und von mir geplante Untersuchungen abzuwarten, um diese Frage zu entscheiden und um auch sonst tiefere Einblicke in die einzelnen Teilvorgänge der nicht ganz einfachen photochemischen

1) Vergl. die Versuche am Ende dieser Abhandlung.

2) B. 46, 1565 [1913].

3) Koninkl. Akad. van Wetensch. te Amsterdam; Wisk. en Natk. Afd. 20, 55 [1911]. R. 31, 262 [1912].

4) C. Liebermann, B. 22, 126 und 2255 [1889].

Geschehnisse der *cis*-Zimtsäuren zu gewinnen. Ich beabsichtige, vor allen Dingen Gemische fester monomerer Säuren, etwa 1 Gew.-Tl. *cis*-Säure und 2 Gew.-Tle. *trans*-Säure mit konstanter Lichtquelle zu bestrahlen. Würde hierbei mehr als 1 Gew.-Tl. β -Säure gewonnen, so wäre die Beteiligung der *trans*-Säure an dem Polymerisationsvorgang erwiesen.

Riiber glaubt, daß die in den Blättern der Erythroxyton coca vorkommende α -Truxillsäure auf photochemischem Wege aus der gleichfalls dort aufgefundenen *trans*-Zimtsäure entstanden sein könne. Ein ähnliches darf nunmehr auch für die β -Truxillsäure angenommen werden, da sowohl diese als auch die *cis*-Zimtsäuren aus einigen in den Cocablättern enthaltenen Substanzen gewonnen worden sind. Man kann sogar auf Grund der neuesten Versuchsergebnisse noch weiter gehen und die Hypothese aufstellen, daß in der Cocapflanze durch einen synthetischen Vorgang, der nicht lichtempfindlich zu sein braucht, primär die energiereichen *cis*-Zimtsäuren gebildet werden, die dann unter Mitwirkung des Lichtes teils in β -Truxillsäure übergehen, teils, nach erfolgter Isomerisierung zur *trans*-Zimtsäure, weiterhin in α -Truxillsäure verwandelt werden. Schließlich würden dann die beiden monomeren und die beiden dimeren Säuren zum weiteren Aufbau der Coca-Alkaloide (Cinnamylcocain, α - und β -Truxillin usw.) Verwendung finden.

Anhangsweise sei erwähnt, daß auch das Natriumsalz der *cis*-Säure (68°) durch starke Sonnenbestrahlung seiner wäßrigen Lösung zu dem Salze der *trans*-Säure isomeriert wird, eine Erscheinung, die ebenfalls für die Erkenntnis pflanzenphysiologischer Vorgänge Bedeutung erlangen dürfte.

Da die *trans*-Zimtsäure bisher nur durch Belichten ihres trocknen oder ihres in Wasser¹⁾ oder Paraldehyd²⁾ suspendierten Krystallpulvers polymerisiert worden ist, habe ich gemeinsam mit Hrn. Eduard Faerber im Anschluß an die voranstehenden Versuche geprüft, ob etwa ein bloßes Erhitzen der geschmolzenen oder der gelösten³⁾ Säure zum gleichen Ziele führen würde. Wir mußten hierbei natürlich auf die Depolymerisierbarkeit etwa entstehender α -Truxillsäure, sowie auch auf die leichte Zersetzung der Zimtsäure bei höherer Temperatur Rücksicht nehmen.

¹⁾ Ciamician und Silber, B. 46, 1565 [1913].

²⁾ Dieselben, B. 35, 4129 [1902].

³⁾ Bei der Belichtung von alkoholischen, ätherischen und Aceton-Lösungen erfolgt nach Ciamician und Silber (B. 36, 4266 [1903]) keine Polymerisation.

Zum Nachweis einer erfolgten Polymerisation wurde das jeweilige Erhitzungsprodukt, eventuell nach dem Verdampfen des Lösungsmittels, mit Äther überschichtet und ein etwa ungelöst verbleibender Rückstand auf α -Truxillsäure geprüft.

1. 10 g Zimtsäure, 20 Stunden in Gegenwart von Luft auf 160° erhitzt. Starker Benzaldehyd-Geruch als Anzeichen der Autoxydation. Keine Truxillsäure. — Durch Überleiten von Kohlensäure läßt sich die Oxydation natürlich vermeiden, jedoch wird auch unter diesen Umständen bei längerem Erhitzen keine Polymerisation erreicht.

2. 8 g Zimtsäure, mit 4 g Wasser 55 Stunden im Rohr auf 160° erhitzt. Bildung von 0.02 g eines in Äther unlöslichen Pulvers, das bei 285° , also etwas höher als Truxillsäure (Schmp. 278°) schmolz. Das Pulver hatte in Mischung mit reiner Truxillsäure anderer Herkunft einen nicht wesentlich erniedrigten Schmelzpunkt.

3. 22-stündiges Sieden einer Lösung von Zimtsäure in vierfachem Gewichte Naphthalin. Keine Truxillsäure.

4. 14-stündiges Sieden von Zimtsäure in Xylollösung. Keine Truxillsäure.

5. 14-stündiges Sieden einer Lösung von 10 g Zimtsäure in 50 g Äthylenbromid. Bildung von 0.2 g α -Truxillsäure, die durch Löslichkeit und Schmelzpunkt identifiziert wurde.

Wenn α -Truxillsäure in Äthylenbromid, nicht aber in dem gleich hoch siedenden Xylol und auch nicht in Naphthalin gebildet wird, darf gefolgert werden, daß die Reaktion im ersten Falle nicht etwa nur durch die erhöhte Temperatur, sondern vielmehr durch einen spezifischen Einfluß des Äthylenbromids zustande kommt. H. Biltz¹⁾ hat gezeigt, daß Äthylenchlorid über 300° fast vollständig zu Chlorwasserstoff und Chloräthylen dissoziiert. Äthylenbromid wird sich ähnlich verhalten, so daß schon bei dessen Siedepunkt eine, wenn auch geringe Dissoziation zu Bromwasserstoff und Bromäthylen angenommen werden darf. Nun sind aber Säuren, insbesondere Halogenwasserstoffsäuren als gute Polymerisatoren bekannt, und so dürfte nicht das Äthylenbromid selbst, sondern der daraus gebildete Bromwasserstoff der eigentliche Katalysator der Polymerisationsreaktion sein²⁾. Etwas ähnliches dürfte zutreffen für die Wirkung des Wassers

¹⁾ B. 35, 3524 [1902]; 37, 2398 [1904].

²⁾ Hiernach darf man vermuten, daß auch andere Flüssigkeiten, die beim Erwärmen HX, H₂O oder Ähnliches abzuspalten vermögen, nicht nur auf Zimtsäure, sondern auch auf andere ungesättigte Verbindungen polymerisierend wirken könnten. Dabei wäre zweierlei zu beachten. Erstens müßte der HX-Dissoziationsdruck des Polymerisators kleiner sein als der entsprechende Sättigungsdruck des mit der ungesättigten Verbindung möglichen Additionsproduktes. Denn anderenfalls würde sich dieses auf Kosten des Lösungs-

beim zweiten Versuch. Eine weitere experimentelle Prüfung dieser Hypothese bleibt natürlich abzuwarten.

Die hier geschilderte Gewinnung der α -Truxillsäure hat vorläufig nur ein theoretisches Interesse, insofern als gezeigt wird, daß Zimtsäure auch bei Abwesenheit des Lichtes dimerisiert wird, und daß das Licht bei den früheren Versuchen nur der beschleunigende Faktor gewesen ist. Für die praktische Darstellung bleibt das alte Verfahren mit fester Zimtsäure bestehen, weil dessen Ausbeuten befriedigend sind und weil keine anderen Polymerisationsprodukte, vornehmlich keine β -Truxillsäure, auftreten. Diese schon von Riiber hervorgehobene Tatsache ist inzwischen durch eigene Belichtungsversuche mit mehreren hundert Gramm fester Zimtsäure von neuem bestätigt worden.

82. Alfred Stock und Paul Seelig:

Die Analyse von CO-CO_2 - COS-CS_2 -Dampf-Mischungen und von ähnlichen Gasgemischen.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 11. Februar 1919.)

Bei den in der folgenden Mitteilung beschriebenen Untersuchungen hatten wir Gemische von Kohlenoxysulfid, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Schwefelkohlenstoff-Dampf zu analysieren. Die Analyse ließ sich, durch Fortentwicklung eines kürzlich bei CO_2 - COS -Mischungen angewendeten Verfahrens¹⁾, in einfachster Weise auf Grund des verschiedenen Verhaltens der vier genannten Stoffe gegenüber Alkalilauge n durchführen. Diese absorbieren CO_2 sofort, COS in etwa einer Stunde, CS_2 -Dampf in einigen Tagen, CO überhaupt nicht. Ähnliche Arbeitsweisen wie die nachstehend geschilderte können immer angewendet werden, wo es sich um die analytische Bestimmung gas- und dampfförmiger Stoffe handelt, welche durch ein Reagens mit sehr verschiedener Geschwindigkeit absorbiert werden.

mittels bilden und dann eben bestehen bleiben. Zweitens müßte die Temperatur, wie schon oben angedeutet, so tief liegen, daß keine Depolymerisation eintreten kann. Bei der geringen Kenntnis der Dissoziationsdrucke der organischen Verbindungen wird es schwer halten, eine genügende Zahl geeigneter Stoffe für solche Untersuchungen herauszufinden.

Auch bei Molekulargewichtsbestimmungen ungesättigter polymerisierbarer Verbindungen wird man bei der Wahl der Lösungsmittel auf die gekennzeichnete Dissoziation Rücksicht nehmen müssen.

¹⁾ Stock und Kuß, B. 50, 163 [1917].