

der Bildung phthalaminsäuren Salzes gekühlte alkoholische Guanidin-Lösung gebildet. Auf Zusatz von Äther zu dieser Lösung fällt das Salz in weißen, bei 176—179° unter Zersetzung schmelzenden Kristallen aus.

0.1589 g Subst.: 7.77 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure.

$\text{CN}_2\text{H}_5, \text{NH}(\text{CO})_2, \text{C}_6\text{H}_4$. Ber. CN_2H_5 28.65. Gef. CN_2H_5 28.89.

54. A. W. K. de Jong: Über die Einwirkung des Lichtes auf die Zimtsäuren und über die Konstitution der Truxillsäuren.

(Eingegangen am 17. August 1921.)

In diesen »Berichten« sind innerhalb der letzten Jahre mehrere Mitteilungen von H. Stobbe¹⁾ und R. Störmer²⁾ über die Einwirkung des Lichtes auf die Zimtsäuren und über die Konstitution der Truxillsäuren erschienen. Diese Untersuchungen berühren mein Arbeitsgebiet, tragen aber in den meisten Fällen den von mir schon einige Jahre früher erzielten Resultaten nicht Rechnung. Die Ergebnisse meiner Arbeiten habe ich größtenteils in kurzen, in den »Abhandlungen der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam« publizierten Veröffentlichungen niedergelegt, welche vor dem Kriege regelmäßig im Chemischen Zentralblatt referiert worden sind; leider ist dies aber in den Jahren 1916, 1917 und 1918, wie ich festgestellt habe, nicht mehr geschehen, während Referate über physikalisch-chemische Arbeiten aus obigen »Abhandlungen« ohne Unterbrechung gebracht worden sind. Teilweise mag es auf das Fehlen der betreffenden Referate zurückzuführen sein, daß die eingangs genannten Autoren auch ihrerseits Untersuchungen angestellt haben, die ich bereits einige Jahre vorher ausgeführt hatte, und über welche schon von meiner Seite Veröffentlichungen vorlagen. Da jedoch meine Resultate nicht immer mit denen der HHrn. Stobbe und Störmer übereinstimmen und es mir auch notwendig erscheint, unsere Arbeitsgebiete gegeneinander abzugrenzen, so teile ich meine Ergebnisse, die bisher, wie erwähnt, nur kurz publiziert worden sind, an dieser Stelle ausführlicher mit.

¹⁾ H. Stobbe, B. 52, 666, 1021 [1919].

²⁾ R. Störmer und G. Förster, B. 52; 1255 [1919]; R. Störmer und E. Emmel, B. 53, 497 [1920]; R. Störmer und E. Lange, B. 54, 77, 96 [1921]; R. Störmer und F. Scholtz, B. 54, 85 [1921].

Einwirkung des Sonnenlichtes auf die *allo*-Zimtsäure.

Hans Stobbe¹⁾ hat erst 1919 die Resultate von Untersuchungen mitgeteilt, die nach seiner Angabe bereits 1911 ausgeführt wurden und den Zweck hatten festzustellen, »ob nicht die drei *cis*-Zimtsäuren (wir wissen nunmehr²⁾), daß es nur eine *allo*-Zimtsäure gibt und die Säure trimorph ist) außer den bisher beobachteten Photo-Isomerisierungen auch Photo-Polymerisationserscheinungen zeigen würden«. Seine Ergebnisse sind mit den von mir schon 1911³⁾ und 1912⁴⁾ mitgeteilten im wesentlichen gleich. Wenn es nun schon eigentümlich berühren muß, daß ein Experimentator seine Resultate erst nach 8 Jahren publiziert, so ist es doch wohl noch weniger zu billigen, daß der Autor dann noch Prioritätsansprüche geltend zu machen sucht, wie dies Hr. Stobbe tut, indem er schreibt: »Bald nach dem Abschluß meiner Arbeiten berichtete A. W. K. de Jong über seine in Buitenzorg ausgeführten Versuche«. Demgegenüber möchte ich mit allem Nachdruck darauf hinweisen, daß — wie aus einer allerdings nur kurzen, späteren Mitteilung meinerseits⁵⁾ hervorgeht — die von mir schon 1911 und 1912 publizierten Ergebnisse in der Zwischenzeit durch neue Untersuchungen erweitert worden sind, und daß der Satz Stobbes⁶⁾: » β -Truxillsäure (entsteht), wie erst kürzlich nachgewiesen⁷⁾), durch Belichtung der *cis*-Zimtsäure« keineswegs den wirklichen Sachverhalt historisch richtig wiedergibt.

Mir kam es zunächst darauf an, besser über die Umstände orientiert zu sein, unter welchen die β -Truxillsäure aus der *allo*-Zimtsäure entsteht. Bei den hierauf abzielenden Versuchen wurde die Säure in wenig Alkohol oder Chloroform gelöst; dann wurden die Lösungen unter gelindem Erwärmen in einer Porzellanschale schnell eingedampft. Hierbei wurde durch stetes Bewegen der Schale dafür Sorge getragen, daß sich die Krystalle so regelmäßig als möglich über die Oberfläche verteilten; nötigenfalls wurde geimpft. Das Belichten mehrerer solcher Schalen fand zur gleichen Zeit statt. Dann wurde das erhaltene Säuregemenge in folgender Weise verarbeitet: Das Gemisch wurde in verd. Ammoniak aufgenommen, die Lösung mit Chlorbarium ausgefällt, der Niederschlag nach 24 Stdn. abfiltriert, ausgewaschen und die β -Truxillsäure durch Salzsäure freigemacht. Das Filtrat vom Bariumsalz wurde ebenfalls mit Salzsäure sauer gemacht, der erhaltene Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

1) B. 52, 666 [1919]. 2) Koninkl. Akad. 27, 1219 [1919].

3) Koninkl. Akad. 20, 55 [1911]. 4) R. 31, 258 [1912].

5) Koninkl. Akad. 23, 1255 [1915]; 24, 264, 568 [1915].

6) B. 52, 1024 [1919]. 7) B. 52, 666 [1919].

Durch Erwärmen mit Benzin wurde die Zimtsäure von der α -Truxillsäure getrennt.

Versuch I: Es wurden 4 Schalen von 17 cm Durchmesser benutzt; auf jede kam $\frac{1}{2}$ g *allo*-Zimtsäure. Eine der Schalen wurde nicht gekühlt, während die anderen drei durch Schwimmenlassen auf Wasser bei niedriger Temperatur erhalten wurden. Eine der drei letzteren Schalen wurde mit Glas überdeckt, die zweite blieb offen im Schatten stehen, während die dritte ebenfalls offen dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wurde. Das Belichten dauerte 19 Stdn. Das Ergebnis war:

ohne Kühlung	0.159 g β -Truxillsäure,
mit »	0.342 » » ,
mit » und Glasbedeckung	0.283 » » ,
mit » im Schatten	0.076 » » .

α -Truxillsäure wurde bei keinem der Versuche gefunden. Aus obigen Zahlen ergibt sich, daß das Flüssigwerden der Säure, das Bedecken mit Glas und das Belichten im Schatten nachteilig für das Entstehen von β -Truxillsäure gewesen sind. Die Schalen wurden deshalb bei den folgenden Versuchen stets gekühlt und in der Sonne belichtet.

Versuch II: In 2 Schalen mit Durchmessern von 25 bzw. 10 cm wurden 1 g *allo*- + 2 g *trans*-Zimtsäure gebracht; nach 10-tägigem Belichten von 8—11^h fanden sich in der großen Schale 1.485 g α - und 0.311 g β -Truxillsäure, in der kleineren Schale dagegen nur 0.530 g α - und 0.065 g β -Truxillsäure. Mithin hatte die größere Oberfläche vorteilhaft gewirkt.

Versuch III: 2 Schalen von 17 cm Durchmesser erhielten je $\frac{1}{2}$ g *allo*-Säure. Nach 1-stündigem Belichten wurde die Säure in der einen Schale gelöst und wieder auskrystallisieren gelassen. Nach 5 Stdn. wurde diese Vornahme wiederholt. Die nicht umgelöste Säure gab 0.218 g β -Truxillsäure, die 2-mal umgelöste 0.336 g. Das mehrmalige Lösen und Wieder-auskrystallisieren-lassen ist also für das Entstehen der β -Truxillsäure von Nutzen.

Versuch IV: In 5 Schalen von 17 cm Durchmesser wurden folgende Säuremengen hineingegeben: 1. $\frac{1}{2}$ g *allo*-Säure; 2. $\frac{1}{2}$ g *allo*-Säure + 1 g Benzoesäure; 3. $\frac{1}{2}$ g *allo*-Säure + 1 g *trans*-Säure; 4. $\frac{1}{2}$ g *allo*-Säure + 1 g α -Truxillsäure; 5. $\frac{1}{2}$ g *allo*-Säure + 1 g β -Truxillsäure. Nach 1-stündigem Belichten wurde das Gemenge der Säuren in Alkohol gelöst, eingedampft, geimpft und wieder belichtet, und zwar nunmehr 7 Stdn.

Die reine <i>allo</i> -Zimtsäure	ergab 0.264 g β - und keine α -Truxillsäure,
<i>allo</i> -Zimtsäure + Benzoesäure	» 0.221 » β - » » α - » ,
<i>allo</i> -Zimtsäure + <i>trans</i> -Zimtsäure	» 0.707 » β - » 0.113 g α - » ,
<i>allo</i> -Zimtsäure + α -Truxillsäure	» 0.200 » β - » 1.050 » α - » ,
<i>allo</i> -Zimtsäure + β -Truxillsäure	» 1.203 » β - » keine α - » .

Hieraus folgt, daß das Mischen der *allo*-Säure mit Benzoesäure, α - oder β -Truxillsäure nachteilig, das Mischen mit *trans*-Zimtsäure dagegen sehr vorteilhaft war.

Letzteres Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit dem, was ich¹⁾ schon 1912 mitgeteilt habe. Daß beim Belichten eines Gemisches von *allo*- und *trans*-Zimtsäure die β -Truxillsäure in größerem Ausmaße entsteht, wurde von mir 1911 durch die Annahme gedeutet, daß sich letztere Säure aus je 1 Mol. *allo*- und *trans*-Säure bildet; aber es ist klar, daß der Versuch zu dem gleichen Resultat führen müßte, wenn die *trans*-Säure selbst die β -Truxillsäure liefern und die *allo*-Säure indirekt über die *trans*-Säure die β -Truxillsäure geben würde. Bisher ist nun ein Übergehen der *trans*-Säure in die β -Truxillsäure nicht beobachtet worden. Riiber, sowie Ciamician und Silber, ferner auch ich selbst haben ein Entstehen von β -Truxillsäure aus der käuflichen *trans*-Zimtsäure nicht feststellen können.

Um jedoch über diese Möglichkeit sicheren Aufschluß zu erhalten, stellte ich noch folgenden Versuch an: In 3 Schalen von je 18 cm Durchmesser gab ich: 1. 1 g *allo*-Säure, 2. 1 g *trans*-Zimtsäure, 3. je $\frac{1}{2}$ g *allo*- und *trans*-Säure. Dann wurde 2 Stdn. in der Sonne belichtet, wobei ich die Säuren nach jeder halben Stunde auflöste und wieder auskrystallisieren ließ.

Hierbei wurden die folgenden Mengen α - und β -Truxillsäure gefunden:

	α -Truxillsäure	β -Truxillsäure
1 g <i>allo</i> -Zimtsäure	Spur	0.073 g,
1 » <i>trans</i> -Zimtsäure	0.117 g	0.498 „,
$\frac{1}{2}$ » <i>allo</i> - + $\frac{1}{2}$ g <i>trans</i> -Säure . . .	0.013 »	0.193 ».

Ein zweiter Versuch wurde wiederum mit 3 Schalen von je 18 cm Durchmesser, jedoch bei nur $1\frac{1}{4}$ -stündiger Belichtung durchgeführt; er hatte nachstehendes Ergebnis:

	α -Truxillsäure	β -Truxillsäure
1 g <i>allo</i> -Zimtsäure	—	0.055 g,
1 » <i>trans</i> -Zimtsäure	0.077 g	0.293 „,
$\frac{1}{2}$ » <i>allo</i> - + $\frac{1}{2}$ g <i>trans</i> -Säure . . .	Spur	0.108 ».

Hieraus ist zu folgern, daß:

- trans*-Zimtsäure α - und β -Truxillsäure geben kann,
- das Entstehen von β -Truxillsäure aus *allo*-Zimtsäure nicht direkt, sondern indirekt über die *trans*-Säure vor sich geht,
- die β -Truxillsäure — entgegen meiner 1912 geäußerten Annahme — sich nicht durch Vereinigung je 1 Mol. *trans*- und *allo*-Säure bildet.

Ausgeschlossen wäre allerdings nicht, daß die beiden Säuren, die *allo*- und die *trans*-Zimtsäure, jede für sich beim Belichten, ohne vor-

¹⁾ R. 31, 262 [1912].

aufgehende Umwandlung der ersteren in die *trans*-Zimtsäure, die β -Truxillsäure geben könnten; wahrscheinlich ist dies aber nicht. Denn dagegen spricht die viel langsamere Umsetzung der *allo*-Säure und das stete Vorhandensein großer Mengen *trans*-Zimtsäure in dem belichteten *allo*-Säure-Gemisch.

Die verschiedenen Formen der *allo*-Säure verhalten sich beim Belichten völlig gleichartig: sie gaben β -Truxillsäure und daneben kleinere Mengen α -Truxillsäure. Auch die Doppelsäure aus *allo*- und *trans*-Zimtsäure¹⁾ gab beim Belichten β -Truxillsäure, und zwar teils ausschließlich, teils neben α -Truxillsäure.

Einwirkung des Sonnenlichtes auf *trans*-Zimtsäure.

Es erschien nunmehr nötig zu untersuchen, unter welchen Umständen die α - und β -Truxillsäure aus der *trans*-Zimtsäure entstehen.

Versuch I: In zwei Schalen von 21 cm Durchmesser wurde je 1 g *trans*-Zimtsäure gebracht; die Säure in der einen Schale wurde jeden Tag umgelöst und wieder auskrystallisieren gelassen, die Säure in der anderen Schale dagegen nur zu Beginn des Versuches umgelöst und wieder auskrystallisieren gelassen. Nach 7-tägiger direkter Belichtung durch die Sonne von 8—1^h wurden dann die folgenden Mengen Truxillsäuren gefunden:

	α -Truxillsäure	β -Truxillsäure
jeden Tag umgelöst und wieder auskrystallisieren gelassen	0.066 g	0.765 g,
nur zu Beginn des Versuches umgelöst und wieder auskrystallisieren gelassen	0.076 »	0.582 ».

Versuch II: Dieselbe Versuchsanordnung, nur wurden die Schalen 6 Tage von 8—1^h im Schatten belichtet:

	α -Truxillsäure	β -Truxillsäure
jeden Tag umgelöst und wieder auskrystallisieren gelassen	0.187 g	0.638 g,
nur zu Beginn des Versuches umgelöst und wieder auskrystallisieren gelassen	0.377 »	0.180 g.

Schon aus diesen Versuchen folgt, daß das Umlösen der Säuren die Ursache für das Entstehen der β -Truxillsäure ist; noch deutlicher spricht in diesem Sinne jedoch der folgende Versuch:

Versuch III: Auf einige Bogen Schreibpapier wurden Figuren von genau gleicher Oberfläche gezeichnet. Die Bogen wurden dann auf Enfleurage-Rahmen gelegt und erhielten je 1 g *trans*-Zimtsäure. Nach jeder Stunde wurden die Säuren in der aus der folgenden Übersicht zu entnehmenden Weise behandelt. Die Belichtung dauerte 5 Stdn.

¹⁾ Koninkl. Akad. 26, 1158 [1918].

	Mit Glasbedeckung		Ohne Glasbedeckung	
	α -Truxill- säure	β -Truxill- säure	α -Truxill- säure	β -Truxill- säure
pulverisiert	0.364 g	—	0.650 g	—
pulverisiert und nach jeder Stunde durchgemischt	0.260 »	—	0.705 »	—
in einer Porzellanschale umkrystallisiert und wieder abgekratzt	0.120 »	0.088 g	0.321 »	0.150 g
desgl. und nach jeder Stunde auf dieselbe Weise umkrystallisiert	0.061 »	0.178 »	0.221 »	0.176 »
desgl., außerdem noch pulverisiert	0.260 »	0.042 »	0.383 »	0.126 ».

Die nicht umkrystallisierte *trans*-Zimtsäure lieferte mithin nur α -Truxillsäure, die umkrystallisierte Säure dagegen stets auch mehr oder weniger große Mengen von β -Säure. Hiernach wurde eine gesättigte alkoholische Lösung von *trans*-Zimtsäure mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und auf Glasplatten verteilt. Die Platten wurden durch Bewegen schnell getrocknet, wobei die Säure in blumenartigen, aus Aggregaten feiner Nadelchen zusammengesetzten Formen auskrystallisierte. Ein Teil dieser Platten wurde sogleich belichtet; diese gaben nur β -Truxillsäure. Ein anderer Teil dagegen wurde in eine gesättigte alkoholische Lösung von *trans*-Zimtsäure gebracht; in letzterem Falle waren die beschriebenen Aggregate schon nach 1–1½ Stdn. völlig verschwunden, und an ihrer Stelle waren kleine, dickere, glänzende Kryställchen entstanden, welche beim Belichten α -Truxillsäure ergaben. Aus der alkoholischen Lösung erhält man mithin beim schnellen Einengen eine metastabile Form der *trans*-Zimtsäure, welche in einer gesättigten Lösung der stabilen Form in letztere übergeht.

Diese metastabile Form ist bereits 1885 von O. Lehmann¹⁾ aufgefunden und später von Erlenmeyer jun.²⁾ ausführlich beschrieben worden. Letzterer gibt an, daß sich die α -Zimtsäure durch Lösen in wenig Äther und Fällen mit Benzin in die β -Zimtsäure verwandeln läßt. Ist die ätherische Lösung nicht genügend konzentriert, so soll die α -Säure zurückerhalten werden oder aber ein Gemenge beider Formen zur Ausscheidung gelangen. Zuverlässig ist die Methode allerdings nicht, denn man bekommt die β -Säure auf diese Weise nicht immer; am besten ist es noch, nur soviel Benzin zuzusetzen, daß die Krystallisation eben beginnt. Erlenmeyer jun. erwähnt übrigens noch, daß ihm eine heiße Lösung der α -Säure in 75-proz. Alkohol beim Abkühlen ebenfalls die β -Säure geliefert hat. Weiterhin gibt er an, daß die α Säure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in die

¹⁾ Z. Kr. 10, 329 [1885]; vergl. dazu C. N. Riiber und V. M. Goldschmidt, B. 43, 461 [1910].

²⁾ B. 39, 1585 [1906]; 42, 509 [1909]; Bio. Z. 34, 355 [1911].

β -Säure übergeht. Dies ist aber nicht richtig; denn die geschmolzene Säure, wie auch das Sublimat gaben beim Belichten nur α -Truxillsäure. Auch im Ölbade an der Sonne erhitze α -Säure lieferte, als die halb geschmolzene Masse belichtet wurde, nur α -Truxillsäure und keine Spur β -Truxillsäure.

Man erhält die β -Zimtsäure dagegen leicht und in großen Mengen, wenn man eine bei gewöhnlicher Temperatur nahezu gesättigte, alkoholische Lösung der α -Säure unter Umrühren in viel Wasser einlaufen läßt. Das so gewonnene Produkt gab beim Belichten stets β -Truxillsäure und höchstens Spuren von α -Truxillsäure.

Auch durch Lösen der α -Säure in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gelangt man zur β -Zimtsäure. Durch Krystallisierenlassen heißer Zimtsäure-Lösungen kann man die β -Säure schön krystallisiert erhalten. Die Umwandlung dieser Säure in die α -Form kann man bequem verfolgen, wenn man z. B. eine wäßrige, nicht völlig gesättigte Lösung in der Siedehitze teilweise einengt, den Kolben — um Infektion zu verhüten — mit Watte verschließt und dann noch einige Minuten weiter kocht. Man erhält dann beim Abkühlen sehr hübsche, aus β -Säure bestehende Federn, welche sich langsam in kleine Krystalle der α -Säure verwandeln. Wird die Lösung nur bis auf 50° abgekühlt, so geht die Umwandlung der β - in die α -Form viel schneller vor sich. Filtriert man dagegen eine kochend gesättigte, wäßrige Lösung der β -Säure durch Watte, so geben die bei verschiedenen Temperaturen zur Abscheidung gelangenden Krystallisationen beim Belichten nicht das gleiche Resultat, wie aus folgenden Daten ersichtlich ist:

	α -Truxillsäure	β -Truxillsäure
kochend -74°	0.817 g	— ,
74—55 $^\circ$	Spur	0.107 g,
55—30 $^\circ$	—	0.100 ».

Das Belichten wurde stets auf 10 Stdn. ausgedehnt, die belichteten Mengen waren dagegen nicht einander gleich.

Benzin und Petroläther sind ebenfalls sehr bequeme Solvenzien, wenn es sich um die Gewinnung großer Krystalle von β -Zimtsäure handelt. Die Lösungen sollen hierbei nicht zu konzentriert sein und nur ungefähr 4—8 g Säure im Liter enthalten; ferner empfiehlt es sich, nur den Boden des Kolbens abzukühlen, wodurch sehr schöne, aus einzelnen Nadelchen zusammengesetzte Federn zur Abscheidung gelangen. Beim Stehen verschwinden diese dann allmählich, und an ihrer Stelle krystallisieren nunmehr die Rauten der α -Säure aus. Einige Nadelchen wandeln sich hierbei auch in eine Reihe miteinander verwachsener Rauten um.

Außer durch Belichten kann man den Unterschied zwischen beiden Formen auch leicht in der Weise feststellen, daß man die Krystalle in eine gesättigte Alkohol- oder Benzin-Lösung der α -Säure bringt, in welcher nur die Krystalle der β -Säure umgewandelt werden. Während bei gewöhnlicher Temperatur die β -Säure im festen Zustande nur langsam in die α -Form übergeht, auch wenn sie mit letzterer Säure infiziert wird, vollzieht sich die Umwandlung beim Erhitzen viel schneller, selbst wenn man nicht mit der α -Säure impft.

Versuch IV: 5 g durch Füllen einer alkoholischen Lösung mit Wasser erhaltener β -Zimtsäure wurden mit 0.05 g α -Säure gemischt und sorgfältig pulverisiert. Unmittelbar nach dem Vermischen gaben 0.5 g beim Belichten nur 0.161 g β -Truxillsäure und keine α -Säure; 9 Tage später wurde nach dem Belichten nur eine Spur α -Truxillsäure gefunden, und nach 39 Tagen lieferten 0.5 g beim Belichten 0.10 g β - und 0.09 g α -Truxillsäure.

Versuch V: Auf gleich großen Glasplatten wurden gewisse Mengen einer β -Säure ausgebreitet, die in der Weise gewonnen war, daß man eine alkoholische Lösung der Säure auf Glasplatten schnell krystallisieren ließ, die Krystalle dann abkratzte und in der aus der folgenden Übersicht zu entnehmenden Weise behandelte. Nach 15-stündigem Belichten ergaben sich bei diesem Versuch nachstehende Resultate:

	α -Truxillsäure	β -Truxillsäure
0.4 g β -Zimtsäure	0.001 g	0.080 g,
0.4 » » , 4 Stdn. auf 55–60° erhitzt . .	0.011 »	0.088 »,
0.4 » » , 4 » » 75° » . .	0.060 »	0.054 »,
0.4 » » , 4 » » 95° » . .	0.256 »	— .

Im Zusammenhang hiermit mag noch erwähnt werden, daß rotes, gelbes oder grünes Licht nicht imstande sind, *allo*-, α - oder β -Zimtsäure in Truxillsäuren zu verwandeln. Offenbar werden auch die einzelnen Flächen der Krystalle nicht gleich schnell im Licht umgesetzt: Bei großen Krystallen der α -Säure wurden die Klinopinakoide viel stärker polymerisiert als die Prismenflächen, wobei die umgesetzten Teile parallel zu dem Klinopinakoid absprangen.

Wie meine Untersuchung über den Trimorphismus der *allo*-Zimtsäure¹⁾ gezeigt hat, sind es gerade die Keime, welche bei dem Entstehen und den Änderungen der Formen eine große Rolle spielen, und dies wird vielleicht auch für die Formen der *trans*-Zimtsäure zu treffen. Ich beabsichtige, über den Dimorphismus dieser Säure demnächst zu berichten.

Entstehen von α Truxillsäure beim Belichten von *allo*-Zimtsäure.

Stobbe und Störmer teilten mit, daß sie beim Belichten von *allo*-Zimtsäure zwar β -Truxillsäure, dagegen oftmals überhaupt keine

¹⁾ Koninkl. Akad. 27, 1219 [1919].

α -Truxillsäure erhalten hätten. Wie aus den folgenden Angaben hervorgeht, ist hieran die Temperatur schuld, bei welcher sie arbeiteten. Meine in den Jahren 1911 und 1912 publizierten Versuche, bei welchen die α -Truxillsäure in ziemlich großen Quantitäten entstand, wurden ohne Kühlung und unter Glasbedeckung durchgeführt. Die Temperatur muß dementsprechend ziemlich hoch gestiegen sein; früh am Morgen mögen es vielleicht 25° , um 12^h mittags aber wohl über 60° gewesen sein. Hierdurch wurde die Umsetzung der β -*trans*-Zimtsäure zur α -Säure beschleunigt, wie schon aus den oben angeführten Versuchen hervorgeht, während andererseits die späteren Versuche, bei welchen mit Wasser gekühlt wurde, mir immer nur sehr wenig α -Truxillsäure ergaben.

Störmer¹⁾ hat durch Licht-Polymerisation aus der *trans*-Zimtsäure α - und β -Truxillsäure, sowie β -Cocasäure erhalten. Das Entstehen der β -Truxillsäure muß hierbei auf das intermediäre Auftreten von β -Zimtsäure zurückgeführt werden, zu welchem seine Arbeitsweise Anlaß gab. Die Bildung der β -Cocasäure ist dagegen vielleicht dem Vorhandensein einer dritten Form der *trans*-Zimtsäure zuzuschreiben, da ich diese Säure beim Belichten des Bariumsalzes beobachtet habe.

Die Truxillsäuren.

Als Störmer²⁾ seine Abhandlung über die Zusammensetzung des natürlichen Truxillsäure-Gemisches veröffentlichte, war ihm meine bereits 1912 erschienene Abhandlung³⁾ offenbar nicht bekannt, denn er schreibt: »Nach der Auffindung von ϵ -Truxillsäure in dem Belichtungsprodukt von *trans*-Zimtsäure lag es nahe, das gesamte Säuregemisch noch einmal daraufhin zu untersuchen, ob sich nicht darin ebenfalls ϵ -Säure und vielleicht auch δ -Truxinsäure fände, sowie, in welchem Verhältnis die sich natürlich findenden, in der Pflanze gebildeten dimeren Säuren zu einander ständen«. Demgegenüber möchte ich feststellen, daß ich bereits 1912 die δ -Truxillsäure aus dem natürlichen Säuregemisch isoliert und auch die Mengenverhältnisse der verschiedenen Säuren schon annähernd bestimmt hatte. Später⁴⁾ habe ich dann in einer Fußnote mitgeteilt, daß die früher von mir aufgefundene Säure vom Schmp. 190° die β -Cocasäure von Hesse war, die Störmer ϵ -Truxillsäure genannt hat.

Es ist mir unbegreiflich, warum Störmer die Ergebnisse dieser Arbeiten, die ihm bekannt sein müßten, da er eine andere Arbeit von

¹⁾ B. 54, 79 [1921].

²⁾ B. 54, 82 [1921]. ³⁾ R. 30, 204 [1911]; 31, 249 [1912].

⁴⁾ Koninkl. Akad. 27, 1426 [1919].

mir, die nur 7 Seiten später im »Recueil« steht, zitiert¹⁾, gänzlich unberücksichtigt gelassen hat und auf eine spätere Arbeit von mir²⁾ nur mit den Worten Bezug nimmt³⁾: »Als diese Arbeit nahezu beendet war, erschien eine kurze Abhandlung von de Jong⁴⁾, in der ohne Angabe näherer Bedingungen mitgeteilt wurde, daß bei Belichtung von Zimtsäure-Salzen nicht nur die genannten Säuren, sondern auch γ -Truxillsäure, δ -Truxinsäure und eine weitere Säure entstanden, von der weiter nichts als der Schmp. 230° angegeben wurde⁵⁾. Dieser Erfolg ist offenbar der größeren Intensität der Tropensonne zuzuschreiben, mit der der holländische Autor in Buitenzorg arbeiten konnte. Die Arbeit, die sich hauptsächlich mit der Trennung der einzelnen Truxill- und Truxinsäuren von Zimtsäure befaßt, gibt über die Mengen der erhaltenen Polymerisationsprodukte gar nichts an.«

Zur Richtigstellung möchte ich deshalb den Störmerschen Ausführungen folgende Tatsachen entgegenhalten: In meiner von ihm zitierten Mitteilung ist gar nicht angegeben, daß die erwähnten Truxillsäuren beim Belichten von Zimtsäure-Salzen entstehen, sondern es wird dort nur eine Methode beschrieben, mit deren Hilfe man die bis dahin bekannt gewordenen Truxillsäuren von einander und von der Zimtsäure trennen kann. Das Entstehen meiner ϵ -Truxillsäure vom Schmp. 230° ist dagegen schon früher⁶⁾ mitgeteilt worden, und zwar habe ich seinerzeit diese Säure auf die gleiche Weise wie Störmer, nämlich durch Erhitzen von δ -Truxillsäure mit Essigsäureanhydrid, erhalten. Die γ -Truxillsäure dagegen wurde von mir weder im natürlichen Truxillsäure-Gemisch nachgewiesen, noch beim Belichten von Salzen der Zimtsäure beobachtet⁷⁾.

Die Struktur der Truxillsäuren.

In ihrer im Jahre 1919 erschienenen Abhandlung besprechen Störmer und Förster⁸⁾ die Struktur der Truxillsäuren; ich habe schon 1917 dasselbe Thema behandelt⁹⁾ und möchte deshalb an dieser

1) In den Fußnoten 2 und 3 zu B. 54, 79 [1921].

2) Koninkl. Akad. 27, 1424 [1919].

3) B. 54, 79, Zeile 6 v. unt. ff [1921].

4) »Koninkl. Akad. 27, 1424; C. 1919, III 1000.«

5) »vergl. dazu die folgende Abhandlung von R. Störmer und Scholtz, S. 85.«

6) Koninkl. Akad. 26, 548 [1917].

7) Kurz wurde hierüber von mir auf dem Ersten Niederländisch-Indischen Naturwissenschaftl. Kongreß zu Batavia 1919 berichtet; ausführlichere Mitteilungen sollen demnächst folgen.

8) B. 52, 1255 [1919]. 9) Koninkl. Akad. 26, 548 [1917].

Stelle die von den genannten Autoren den einzelnen Truxillsäuren zugewiesenen Formeln diskutieren. Störmer und Förster geben l. c. der α -Truxillsäure die gleiche Formel wie ich; auch bezüglich der γ -Truxillsäure erscheint ihnen das von mir vorgeschlagene Symbol als das wahrscheinlichste, obgleich sie es nicht für ausgeschlossen halten, daß diese Säure eine Formel besitzt, in welcher alle großen Gruppen auf derselben Seite liegen.

Die von den in Rede stehenden Autoren für die β -Cocasäure aufgestellte Formel kann dagegen nicht richtig sein, da diese Säure, wie ich angegeben habe, aus der *trans*-Zimtsäure beim Belichten des Bariumsalzes entsteht. Auch die Formel für die β -Truxillsäure kann nicht zutreffen, da Störmer und Förster hierbei meine Publikation über das Entstehen dieser Säure aus β -*trans*-Zimtsäure unberücksichtigt gelassen haben. Dagegen sind wiederum die von ihnen für die δ - und ε -Truxillsäure als am wahrscheinlichsten in Betracht kommend bezeichneten Formeln gerade diejenigen, zu welchen auch ich auf Grund anderer Überlegungen gelangt bin.

Die Nomenklatur der Truxillsäuren.

Störmer¹⁾ hat den beiden Gruppen von Truxillsäuren, welche bisher nur aus drei oder vier genauer bekannten Säuren bestehen, die Namen »Truxillsäuren« und »Iso-truxillsäuren« gegeben, weil die große Anzahl möglicher Stereoisomerer dies seines Erachtens zweckmäßig erscheinen läßt. Später²⁾ hat er dann die Bezeichnung »Iso-truxillsäuren« durch »Truxinsäuren« ersetzt und in einer Fußnote angefragt, ob ich mich dieser Änderung anschließen wolle.

Ich muß hierauf erwidern, daß ich mich über die Leichtigkeit wundere, mit welcher Störmer sich entschließt, die von dem Entdecker einer Substanz vorgeschlagene Bezeichnungsweise zu ändern, und z. B. die β -Cocasäure von Hesse ε -Truxillsäure zu nennen, einzig und allein aus dem Grunde, weil er die Literatur nicht genügend gründlich durchgesehen hatte und deshalb erst später entdeckte, daß seine für neu gehaltene Säure schon lange bekannt war. Meines Erachtens kann diese Änderung der Namen nur Verwirrung stiften; auch scheint sie mir nicht durch die Anzahl der hier in Betracht kommenden Verbindungen geboten. Außerdem dürfte die Änderung der Namen allen denen, die dem Zimtsäure-Gebiet ferner stehen, viele unnötigen Schwierigkeiten bereiten.

Unter Würdigung aller dieser Bedenken erscheint es mir weit besser, die von den ersten Entdeckern gegebenen Namen zum mindesten so lange beizubehalten, bis die Struktur dieser Säuren eine

¹⁾ B. 52, 1256 [1919]. ²⁾ B. 54, 78 [1921].

allseitig anerkannte Aufklärung gefunden hat. Man schreibe also α -, β -, γ -, δ -, ϵ -Truxillsäure (de Jong), β -Cocasäure und Neo-truxillsäure und füge nach Bedarf neue Namen mit weiteren griechischen Buchstaben hinzu.

Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß alle von mir mitgeteilten Versuche in Buitenzorg ausgeführt worden sind.

Von meinen in den Abhandlungen der Königl. Akademie zu Amsterdam publizierten Mitteilungen, ebenso von meiner Arbeit über die Einwirkung des Lichtes auf Cumarine¹⁾ besitze ich noch einige Separatabzüge in holländischer und auch in englischer Sprache, die ich Interessenten gern zur Verfügung stelle.

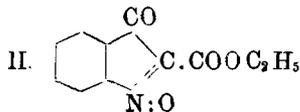
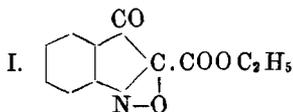
Haarlem, Kolonialmuseum.

55. Gustav Heller und Werner Boeßneck: Zur Kenntnis der Isatogene.

[Mittel. aus d. Labor. für Angew. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 31. Dezember 1921.)

Durch eingehende experimentelle Untersuchungen hat P. Pfeiffer²⁾ den Beweis erbracht, daß die von Baeyer³⁾ dargestellten Isatogene, z. B. der Isatogensäure-ester, nicht die Formel I., sondern II. be-



sitzt, wie sich aus charakteristischen, von Pfeiffer gefundenen Reaktionen ergibt, welche den chinoiden Charakter der Substanzen dartun.

P. Ruggli⁴⁾ hat nun beim [2-Nitro-phenyl]-isatogen⁵⁾ gefunden, daß die rote Substanz durch alkoholische Salzsäure in ein hellgelbes Isomeres übergeführt wird, welches keine chinoiden Eigenschaften mehr besitzt, ein eigenes Oxim bildet und dem er die der Formel I. entsprechende Gruppierung zuweist. Das Gleiche scheint beim [Carbäthoxy-phenyl]-isatogen der Fall zu sein. (Für die neu erhaltene Verbindung ist nur eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung angegeben.) Bei dem am einfachsten konstituierten Isatogensäure-ester

¹⁾ Koninkl. Akad. 26, 906 [1917].

²⁾ A. 411, 72 [1916]. ³⁾ B. 14, 1741 [1881]; 15, 50 [1882].

⁴⁾ B. 52, 1 [1919].

⁵⁾ Von Ruggli entsprechend der früheren Pfeifferschen Bezeichnung (B. 45, 1823 [1912]) 6-Nitrophenyl-isatogen genannt.