

**113. A. W. K. de Jong: Über die Konstitution der Truxill- und Truxinsäuren und über die Einwirkung des Sonnenlichtes auf die Zimtsäuren und Zimtsäure-Salze.**

(Eingegangen am 16. Januar 1923.)

In diesen »Berichten« haben die HHrn. R. Stoermer<sup>1)</sup> und H. Stobbe<sup>2)</sup> meine Untersuchungen über die Konstitution der Truxill- und Truxinsäuren und über die Einwirkung des Lichtes auf die Zimtsäuren besprochen, worauf ich kurz Folgendes erwidern möchte:

Einer Übertragung des *trans*-Anlagerungsprinzips auf die Polymerisations-Erscheinungen bei den Zimtsäuren<sup>3)</sup> stellen sich folgende Überlegungen und Tatsachen entgegen: Die *trans*-Anlagerung wurde bei der Addition von Halogenen und Halogenwasserstoffen, die *cis*-Anlagerung dagegen bei Oxydationen beobachtet. Die Anlagerungsweise ist also abhängig von der Art des Stoffes, man darf deshalb diesen anomalen Reaktionsvorgang nicht ohne ausreichende experimentelle Grundlagen auf die Polymerisations-Erscheinungen bei den Zimtsäuren übertragen, zumal von E. Berner und C. N. Riiber<sup>3)</sup> mit großer Wahrscheinlichkeit festgestellt ist, daß die Addition von Brom und Hypobromit an die Zimtsäuren in *cis*-Stellung stattfindet.

Weiter werden die *trans*-Anlagerungen immer bei in Lösung stattfindenden Reaktionen gefunden, aber noch niemals bei Vorgängen, welche im festen Zustand stattfinden. Im übrigen deutet auch die große Übereinstimmung, welche schon besteht zwischen den von Stoermer und seinen Schülern für die Truxillsäuren aufgestellten oder als am wahrscheinlichsten angenommenen Strukturformeln und denen, welche ich unter Zuhilfenahme der Resultate von Licht-Polymerisationen ableitete, auf die Brauchbarkeit solcher Erscheinungen als Grundlage exakter Konfigurations-Bestimmungen hin. Selbst wenn aber aus *allo*-Zimtsäure durch *trans*-Anlagerung  $\beta$ -Truxinsäure entstehen würde, wäre es doch nur eine Nebenreaktion, wie sie tatsächlich bei vielen organischen Reaktionen stattfinden.

Über die Eigenschaften der  $\epsilon$ -Truxillsäure habe ich<sup>4)</sup> mitgeteilt, daß die Säure beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° und auch bei der Kalischmelze in die  $\delta$ -Säure übergeht, welche Veröffentlichung Stoermer bekannt sein muß, obgleich er sie nicht erwähnt. Ferner habe ich bereits bekannt gegeben<sup>5)</sup>, auf welche Weise diese Säure von der Zimtsäure und den anderen damals bekannten Truxillsäuren getrennt werden kann; gelegentlich eines Versuchs, die Brauchbarkeit der Methode an einem künstlich hergestellten Gemisch zu prüfen, wurde der Schmp. 230° beobachtet. Die Säure zeigte diesen Schmp. nach abermaliger Krystallisation aus Wasser; man wird hieraus doch wohl den Schluß ziehen dürfen, daß die Säure zu Beginn des Versuches einen höheren Schmp. hatte, und ich habe dann auch ihren Schmp. zu 235° ermittelt.

Da nun Stoermer sich meinen Strukturformeln angeschlossen hat — einigen allerdings unter gewissen Vorbehalten —, so scheint es mir wohl angezeigt, die beiden Gruppen durch die von Stoermer angegebenen Benennungen zu unterscheiden. In der folgenden Übersicht habe ich die

<sup>1)</sup> B. 55, 1860 [1922].    <sup>2)</sup> B. 55, 2226 [1922].    <sup>3)</sup> B. 54, 1946 [1921].

<sup>4)</sup> Koninkl. Akad. 26, 551 [1918].    <sup>5)</sup> Koninkl. Akad. 27, 1424 [1919].

von mir vorgeschlagenen neuen Namen zusammengestellt; die Nummern sind dieselben, welche Stoermer und Bachér<sup>6)</sup> in ihrer Abhandlung gebraucht haben.

Alte Namen und Nummern:		Neue Namen:
$\alpha$ -Truxillsäure . . . . .	1	$\alpha$ -Truxillsäure
	3	$\beta$ - »
$\gamma$ -Truxillsäure . . . . .	2	$\gamma$ - »
	4	$\delta$ - »
$\beta$ -Cocasaure . . . . .	5	$\epsilon$ - »
Neo-truxinsäure . . . . .	III	$\alpha$ -Truxinsäure
$\beta$ -Truxillsäure . . . . .	I	$\beta$ - »
	II	$\gamma$ - »
$\delta$ -Truxillsäure . . . . .	VI	$\delta$ - »
$\epsilon$ -Truxillsäure } . . . . .	IV	$\epsilon$ - »
$\zeta$ -Truxinsäure } . . . . .	V	$\zeta$ - »

Wie Hr. Stobbe<sup>7)</sup> schreiben kann, daß wir anscheinend gleichzeitig die Umsetzung der *allo-Zimtsäure* gefunden haben, ist mir unverständlich. Ich habe diese doch schon i. J. 1910 entdeckt; meine Abhandlung wurde am 27. Mai 1911 in den Berichten der Koninkl. Akademie mitgeteilt und am 16. August 1911 im Chemischen Zentralblatt referiert. Hr. Stobbe<sup>8)</sup> dagegen schreibt selbst, daß er seine Präparate erst im Sommer 1911 untersucht hat. Ferner bezeichnet er auch selbst seine Mitteilung<sup>9)</sup> in diesen »Berichten« als seine erste Mitteilung über diesen Gegenstand, denn er schreibt: » $\beta$ -Truxillsäure (entsteht), wie erst kürzlich nachgewiesen«. Seine erste Mitteilung fand mithin 8 Jahre später statt als die meine, und mein Prioritätsanspruch ist demnach völlig berechtigt.

Wenn nun Hr. Stobbe schreibt, daß er die Umlagerung unabhängig von meiner Mitteilung gefunden hat, so ist dem entgegen zu halten, daß meine Mitteilung am 8. Juni 1911 erschien, und daß schon damals drei Exemplare der Abhandlungen der Koninkl. Akademie nach Leipzig gekommen sind, so daß es für Hrn. Stobbe durchaus nicht unmöglich war, von meiner Mitteilung Kenntnis zu nehmen, bevor er seine »schon zwei Jahre hindurch« beobachteten Präparate untersuchte. Die von Stobbe<sup>10)</sup> im Sommer 1921 angestellten Versuche, festzustellen, ob bei der Bildung der  $\beta$ -Truxinsäure die *cis*-Säure allein beteiligt sei, sind jedoch sämtlich in dem Sinne nicht richtig angestellt, daß er die Säuren schmolz oder pulverisierte und niemals meine Arbeitsweise anwandte, die Säuren in einem Lösungsmittel aufzunehmen und das Lösungsmittel dann durch schnelles Verdampfen wieder zu beseitigen. Er hat also meine Annahme von 1912 nicht einmal richtig nachgeprüft und noch viel weniger widerlegt, wie er auf S. 2237 schreibt.

Die sog. langsamere Polymerisation der durch Isomerisierung entstandenen *trans*-Säure<sup>11)</sup> läßt sich nur durch die Umlagerung von *allo-Zimtsäure* in  $\beta$ -*trans*-Zimtsäure richtig erklären. Die Frage Stobbes: »Wäre nicht viel wahrscheinlicher die umgekehrte Annahme, nach der die sehr reaktive  $\beta$ -Zimtsäure (schneller als die  $\alpha$ -Zimtsäure) zur *allo-Zimtsäure*

<sup>6)</sup> B. 55, 1861 und 1869 [1922].    <sup>7)</sup> B. 55, 2226 [1922].    <sup>8)</sup> I. c.

<sup>9)</sup> B. 52, 666 [1919].    <sup>10)</sup> I. c., S. 2227.    <sup>11)</sup> I. c., S. 2234.

isomerisiert und diese dann normaler Weise zur  $\beta$ -Truxinsäure polymerisiert werde?« muß natürlich verneint werden, da meine Versuche<sup>12)</sup> das Umgekehrte gelehrt haben. Auch Hrn. Stobbe's Angabe<sup>13)</sup>, daß ich beim Belichten von *trans*-Zimtsäure neben  $\alpha$ -Truxillsäure noch geringe Mengen anderer isomerer Truxillsäuren gefunden habe, ist nicht richtig und steht auch nicht in dem von ihm zitierten Referat: Es handelt sich dort um eine Methode zur Trennung der Truxillsäuren von Zimtsäure und auch voneinander.

Die von Stobbe auf S. 2232 gegebene Übersicht über die Sonnenlicht-Versuche mit der gewöhnlichen, nicht unmittelbar vorher umkrystallisierten *trans*-Zimtsäure enthält auch den Versuch von Stoermer und Laage, bei welchem umkrystallisiert worden war; aus diesem Grunde haben die Letztgenannten vielleicht  $\beta$ -Truxillsäure gefunden.

Die von Stobbe auf S. 2232 gegebene Übersicht über die Sonnenlicht- $\beta$ -Truxinsäure beim Behandeln der  $\alpha$ -*trans*-Säure sind vielleicht als Verunreinigung schon vorher vorhanden gewesen. So überraschend, wie dies im ersten Augenblick scheint, ist das Vorkommen von  $\beta$ -Truxinsäure in der käuflichen Zimtsäure aber nicht, denn es werden immer bedeutende Quantitäten aus den Coca-Nebenalkaloiden hergestellt. Ich habe schon früher auf das Vorkommen dieser Säure in der käuflichen Zimtsäure hingewiesen<sup>14)</sup>.

Die Mitteilung von Prof. A. Hesse<sup>15)</sup>, daß die holländischen Chemiker selbst gewünscht haben, daß über ihre Arbeiten in den »Abhandlungen der Koninkl. Akademie te Amsterdam« nicht mehr im Zentralblatt referiert werden solle, ist nicht ganz richtig. Die Redaktion des Zentralblattes wollte von den Arbeiten, welche im »Recueil« erschienen und bereits vorher in der Akademie kurz mitgeteilt waren, keine Referate mehr bringen, falls bereits ein Referat nach der Mitteilung in der Akademie vorhanden war. Prof. Franchimont als Redakteur des Recueils hat allerdings dieser Anregung zugestimmt, anderen Professoren, welche ich danach fragte, war jedoch hierüber nichts bekannt. Daß Hr. Stoermer meine Darstellung des Sachverhalts irreführend genannt hat, ist wohl nur darauf zurückzuführen, daß ihm der historische Zusammenhang der Truxillsäuren mit der Coca nicht genau genug bekannt war; denn auch die von Hesse<sup>16)</sup> über die  $\beta$ -Cocasäure geschriebene Abhandlung »Zur Kenntnis der Cocablätter« hat Stoermer<sup>17)</sup> erst »bei genauerer Durchsicht der Literatur« gefunden.

## Die Einwirkung des Sonnenlichtes auf die Zimtsäuren und die Salze der *trans*-Zimtsäure.

### Die Salze der *trans*-Zimtsäure<sup>18)</sup>.

Die wasser-löslichen neutralen Zimtsäure-Salze wurden auf dem gebräuchlichen Wege durch Neutralisieren der Säure mit der berechneten Menge der Base oder ihres Carbonates hergestellt, die wasser-unlöslichen Salze durch Fälln von Lösungen eines Alkalisalzes der Säure mit der

<sup>12)</sup> B. 55, 466 [1922].    <sup>13)</sup> l. c., S. 2229.    <sup>14)</sup> Koninkl. Akad. 23, 1256 [1915].

<sup>15)</sup> B. 55, 1871 [1922].    <sup>16)</sup> A. 271, 202 [1892].    <sup>17)</sup> B. 52, 1257 [1919].

<sup>18)</sup> Beilstein, III. Aufl., II, 1405.

Lösung eines Salzes der entsprechenden Base; gelegentlich wurde auch in alkoholischer Lösung gearbeitet. Über einige dieser Salze mag das Folgende mitgeteilt werden: Das neutrale Ammoniumsalz wurde durch Neutralisieren einer heißen alkoholischen Lösung der Säure mit Ammoniak hergestellt. Es setzt sich beim Abkühlen der alkalischen Lösung in Nadeln ab, die schon beim Trocknen an der Luft einen großen Teil ihres Ammoniak-Gehaltes verlieren und in das saure Salz übergehen. Deshalb war es für die Belichtungsversuche nicht zu gebrauchen. Die neutralen Natrium- und Kaliumsalze sind schon etwas hygroskopisch, die Cäsium- und Rubidiumsalze besitzen diese Eigenschaft so stark, daß sie für das Belichten in offenen Gefäßen nicht verwendbar waren.

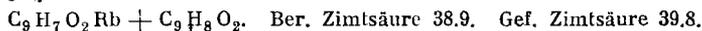
Die Strontium-, Barium- und Bleisalze treten in zwei Formen auf, von welchen die eine bei gewöhnlicher Temperatur metastabil ist. Das metastabile Strontiumcinnamat wurde erhalten, wenn man eine kochende konz. Lösung schnell abkühlte. Es krystallisiert in kleinen, miteinander verwachsenen, flachen Nadelchen. In der Lösung verwandeln sie sich bald in die größeren Nadeln des stabilen Salzes; in alkalischer Lösung ist diese Umsetzung schon in einigen Stunden vollständig. Die ursprünglichen kleinen Krystalle der metastabilen Form liegen lose am Boden des Gefäßes, während die Nadeln der stabilen Form meist ganz oder teilweise fest an den Wänden haften. Dieselbe Erscheinung wurde auch bei den beiden Formen des Bariumsalzes beobachtet. Die metastabile Form des Bariumcinnamats krystallisiert aus einer kochenden konz. Lösung beim Abkühlen in glänzenden, dünnen, sechseckigen Blättchen, die oft Regenbogenfarben zeigen. Beim Stehen in schwach saurer Lösung verändern die Blättchen sich langsam in sehr feine, lange Nadelchen, in neutraler oder schwach alkalischer Lösung gehen sie in die dickeren Nadelchen der stabilen Form über. Beide Formen enthalten 2 Mol. Krystallwasser; einmal wurden auch kleine, runde, aus Nadeln zusammengesetzte Kügelchen erhalten, welche nur 1 Mol. Krystallwasser hatten. Die metastabile Form des Bleisalzes erzielt man als feine Nadelchen, wenn eine wäßrige oder verdünnt-alkoholische Lösung des Lithiumcinnamats mit einer für die Umsetzung ungenügenden Quantität Bleiacetat gefällt wird. Beim Stehen in der wäßrigen Lösung geht sie in die langen Nadelchen des stabilen Salzes über; die Umsetzung geht nur langsam vor sich und nimmt mehrere Tage in Anspruch. Gibt man aber Bleiacetat im Überschuß zu, so wird die Umsetzung beschleunigt, und man bekommt alsbald die kleinen Nadelchen der stabilen Form.

Außer den neutralen Salzen lassen sich auch mehrere gut krystallisierende saure Salze darstellen, von welchen schon einige, z. B. das Ammonium-, das Natrium- und das Kaliumsalz, bekannt waren; über das Lithium-, Rubidium-, Cäsium-, Strontium- und Bariumsalz liegen dagegen noch keine Veröffentlichungen vor. Wie die schon bekannten sauren Salze scheiden sich auch diese ohne Krystallwasser ab.

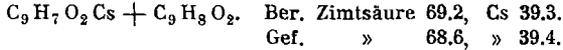
0,570 g des sauren Lithiumsalzes wurden neutralisiert durch 18 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Na OH, 0,301 g durch 9,7 ccm.



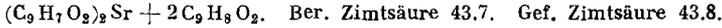
0,699 g des sauren Rubidiumsalzes wurden neutralisiert durch 18,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Na OH.



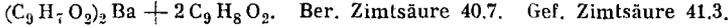
0.523 g des sauren Cäsiumsalzes gaben mit Salzsäure und Ather 0.3590 g Zimtsäure und 0.206 g CsCl.



0.289 g des sauren Strontiumsalzes wurden neutralisiert durch 8.55 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.



0.221 g des sauren Bariumsalzes wurden neutralisiert durch 6.15 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

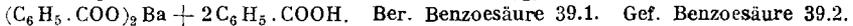


Man erhält diese sauren Salze, wenn man in einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung des neutralen Salzes Zimtsäure unter Erhitzen löst; das saure Salz scheidet sich dann beim Abkühlen aus. Um diese Salze von möglicherweise mit auskrystallisierender Säure zu befreien, extrahiert man sie nach dem Trocknen mit wasserfreiem Benzol. Auch kann man in einer Lösung, welche an neutralem Salz und Säure gesättigt ist, die berechneten Quantitäten an neutralem Salz und Säure lösen. Es scheint, daß bei dem Bariumsalz auch Mischkrystalle von neutralem und saurem Salz vorkommen.

Da es mir nicht gelang, ein saures Calciumsalz herzustellen, habe ich auch die Erdalkalisalze der Benzoessäure bereitet, um zu sehen, ob vielleicht auch bei dieser Säure das saure Calciumsalz fehlt.

Das saure Bariumsalz der Benzoessäure krystallisiert in feinen Nadelchen, welche auf 1 Mol. neutrales Salz 2 Mol. Säure enthalten.

0.5088 g wurden neutralisiert durch 16.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.



Das saure Strontiumsalz der Benzoessäure krystallisiert ebenfalls in feinen Nadelchen, welche aber nur 1 Mol. Säure auf 1 Mol. neutrales Salz enthalten.

0.8420 g wurden neutralisiert durch 18.55 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.



Auch wenn ein Überschuß an Benzoessäure verwendet wurde, krystallisierte neben Benzoessäure nur dieses saure Salz mit 1 Mol. Säure auf 1 Mol. neutrales Salz aus.

Das saure Calciumsalz der Benzoessäure besteht ebenfalls aus 1 Mol. neutralem Salz und 1 Mol. Säure.

0.7005 g wurden neutralisiert durch 17.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.



Auch hier wurde durch einen Überschuß an Säure keine Änderung in der Zusammensetzung des sauren Salzes verursacht.

Auch saure Calciumsalze sind demnach existenzfähig.

#### Das Belichten der Salze.

Die Salze wurden so fein wie möglich pulverisiert und danach in sehr dünner Schicht auf Glasplatten ausgebreitet, welche in hölzerne Kästchen mit niedrigen, aufrecht stehenden Wänden gelegt wurden; jedes Salz bekam sein eigenes Kästchen. Täglich, bevor die Krystallpulver in die Sonne gesetzt wurden, wurden sie mit Pinseln — jedes mit seinem eigenen — durcheinander gemischt, um dem noch nicht umgesetzten, unten liegenden Teil des Salzes Gelegenheit zu geben, ebenfalls verändert zu werden. Glasbedeckung wurde nicht angewendet.

Nach Beendigung der Belichtung wurden die Säuren mit Salzsäure (bei dem Bleisalz wurde Salpetersäure in geringem Überschuß benutzt) und Äther abgetrennt. Im Anfang dieser Untersuchung wurde die Zimtsäure aus dem Gemenge der Säuren mit Benzin extrahiert, dann wurden die Truxillsäuren in der schon früher<sup>19)</sup> mitgeteilten Weise voneinander getrennt. Später wurde diese Trennungsmethode in der Weise etwas geändert, daß man die Zimtsäure durch Sublimation in einem Luftstrom entfernte. Da diese Sublimation aber sehr langsam vonstatten ging, wurden so nur wenige Versuche durchgeführt.

Ein Teil der bei diesen Versuchen gewonnenen Ergebnisse wurde schon 1919 auf dem Ersten Niederländisch-Indischen Naturwissenschaftlichen Kongreß zu Batavia mitgeteilt. Auch hier in Haarlem habe ich eine Anzahl bereits in Buitenzorg belichteter Salze untersucht; einige Salze, bei welchen in Buitenzorg keine oder nur geringe Umsetzung gefunden worden war, habe ich hier nochmals nach der Methode von Stoermer<sup>20)</sup> untersucht, z. B. durch Überführen der Säuren in Ester und Abdestillieren der Zimtsäure-ester mit Wasserdampf; die Veresterung der in Form von Salzen vorliegenden Säuren geschah stets mit Dimethylsulfat und nicht mit Methylalkohol und Salzsäuregas.

#### Die Resultate der Belichtungsversuche.

Um einigermaßen Anhaltspunkte über die Schnelligkeit der Umsetzung zu gewinnen, wurden Versuche angestellt, bei welchen bestimmte Mengen der Salze auf gleich große Oberflächen verteilt wurden und das Belichten gleichzeitig und während derselben Zeitdauer stattfand. Selbstverständlich geben diese Versuche kein genaues Maß für die Umsetzungsgeschwindigkeit der Salze, da die Belichtung zu lange andauern muß und tatsächlich allein nur die in den ersten Augenblicken umgesetzten Quantitäten hierfür einen brauchbaren Maßstab abgeben würden. Vielleicht aber wird es gelingen, durch Extrapolieren diese Umsetzungsgeschwindigkeiten aus einigen zu diesem Zweck angestellten Versuchen zu berechnen; hierüber hoffe ich später etwas mitteilen zu können. Übrigens ist dabei zu bedenken, daß die Korngröße der einzelnen Pulver einen bedeutenden Einfluß haben kann; doch läßt sich schon aus den mitzuteilenden Resultaten ersehen, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit der Salze sehr verschieden und immer kleiner als die der Säure selbst ist.

Bei den folgenden Versuchen wurde immer je 1 g Salz auf 3 Glasplatten von je 9×18 cm ausgebreitet.

Versuch 1: Das Belichten fand während 18 Stdn., verteilt über 5 Tage, statt. Es wurden die folgenden Mengen Truxillsäuren nach dem Abtrennen der Zimtsäure mit Benzin gefunden; unterlassen wurde, die Quantitäten Salz und Säure nach dem Belichten nochmals zu bestimmen, denn es entstehen immer Verluste durch den Wind und aus anderen Ursachen.

$\alpha$ -Zimtsäure:	0.724 g $\alpha$ -Truxillsäure
Neutral. Li-Salz:	0.372 » $\beta$ -Truxinsäure + 0.01 g $\epsilon$ -Truxinsäure
» Na- » :	0.033 » $\beta$ - »
» K- » :	0.100 » $\beta$ - »

<sup>19)</sup> Koninkl. Akad. 27, 1424 [1919].

<sup>20)</sup> B. 54, 81 [1921].

Versuch 2: Das Belichten fand während 25 $\frac{1}{2}$  Stdn. statt, verteilt über 6 Tage.

Belichtet. Produkt		Gef.	
Neutral. Li-Salz A	0.683 g	0.416 g $\beta$ -Truxinsäure	u. 0.0015 g $\epsilon$ -Truxinsäure
» Li- » B	0.702 »	0.300 »	» 0.0010 »
» Na- » A	0.708 »	0.062 »	»
» Na- » B	0.697 »	0.036 »	»
» K- »	0.740 »	0.134 »	»
» Mg- »	0.750 »	0.127 »	»
• Ca- »	0.711 »	0.230 »	» u. 0.0150 g ein. unbekannt. Säure
Stabil. Ba- »	0.692 »	0.133 »	» 0.0510 » $\epsilon$ -Truxillsäure
Saures K- »	0.689 »	0.113 »	» 0.0135 » $\epsilon$ -Truxillsäure

Die Lithium- und Natriumsalze A und B stammten von verschiedenen Darstellungen her; die A-Salze waren beide etwas feiner gepulvert.

Die unbekannt. Säure, welche, neben  $\beta$ -Truxinsäure, beim Belichten des Calciumsalzes in geringer Menge entsteht, schmilzt bei 214°. Da der Schmp. der  $\alpha$ -Truxinsäure 209° ist und Stoermer<sup>21)</sup> angibt, daß er diese Säure zuerst in dem löslichen Anteil der Calciumsalze aus den Roh-Truxillsäuren aufgefunden hat und dies auch für die unbekannt. Säure des belichteten Calciumsalzes zutrifft, so habe ich den Schmp. eines Gemenges beider Säuren bestimmt. Er wurde zu 190° gefunden, woraus die Verschiedenheit beider Säuren hervorgeht. Ferner ist die unbekannt. Säure in warmem Benzol sehr gut löslich und krystallisiert daraus beim Abkühlen in feinen Nadelchen, während die  $\alpha$ -Truxinsäure in warmem Benzol nur schwer löslich ist.

0.369 g der unbekannt. Säure gaben in 13.32 g Eisessig eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0.38°. Hieraus berechnet sich das Mol.-Gew. zu 283; das Mol.-Gew. der Truxillsäuren ist 296.

Die Säure wurde stets beobachtet, gleichgültig, ob das Salz aus einer schwach sauren, einer neutralen oder einer alkalischen Lösung gewonnen worden war oder ob sie aus kochendem Wasser umkrystallisiert wurde. Auch beim Ausfällen einer alkoholischen Lithium-cinnamat-Lösung mit einer alkoholischen Chlorcalcium-Lösung schieden sich glänzende Nadelchen ab, welche beim Belichten ebenfalls die unbekannt. Säure gaben.

Versuch 3: Das Belichten fand während 27 Stdn. statt, verteilt über 7 Tage.

Untersucht. Belichtungs-	Gef.	
produkt	Säuren	Gef.
Neutral. Li-Salz	0.817 g	0.785 g 0.314 g $\beta$ -Truxinsäure u. 0.012 g $\epsilon$ -Truxinsäure
» Ca- »	0.815 »	0.627 » 0.229 » » » 0.0085 g unbekannt. Säure
Metastabil. Sr- »	0.885 »	0.603 » 0.240 » » » 0.020 g $\epsilon$ -Truxillsäure
» Ba- »	0.877 »	0.563 » 0.167 » » » 0.053 » $\delta$ -Truxinsäure
Stabil. Ba- »	0.920 »	0.593 » 0.168 » » » 0.092 » $\epsilon$ -Truxillsäure
» Zn- »	0.843 »	0.689 » 0.077 » » » 0.017 » $\epsilon$ -Truxinsäure
» Pb- »	0.822 »	0.431 » 0.076 » » » 0.095 » $\delta$ -Truxinsäure

Versuch 4: Das Belichten fand während 27 $\frac{1}{2}$  Stdn. statt, verteilt über 7 Tage.

Ein Teil der Salze wurde vor dem Belichten 10 Tage in einem Luft-Wasserbad Tag und Nacht erhitzt. Das metastabile und das stabile Bariumsalz, wie auch das stabile Strontiumsalz verloren hierbei Wasser; das metastabile Strontiumsalz gab beim Erhitzen bis gegen 100° kein Wasser ab, erlitt hierbei aber doch eine Veränderung, da die Krystalle zu Pulver zerfielen.

21) B. 54, 97 [1921].

Untersucht. Belichtungsprodukt			Gef.
Metastabil. Sr-Salz	0.860 g	0.232 g	$\beta$ -Truxinsäure u. 0.029 g $\epsilon$ -Truxillsäure
» Sr- » erhitzt	0.775 »	0.008 »	»
Stabil. Sr- »	0.830 »	Spur	»
» Sr- » erhitzt	0.810 »	0.006 »	»
Metastabil. Ba- »	0.685 »	0.144 »	» u. 0.032 g $\delta$ -Truxinsäure
» Ba- » erhitzt	0.850 »	0.088 »	»
Stabil. Ba- »	0.900 »	0.163 »	» u. 0.068 g $\epsilon$ -Truxillsäure
» Ba- » erhitzt	0.870 »	0.032 »	»

Hieraus geht hervor, daß das metastabile Strontiumsalz beim Erhitzen verändert wird und in das stabile Salz übergeht. Die kleinen Mengen  $\beta$ -Truxinsäure rühren sehr wahrscheinlich von einer geringen Verunreinigung des Strontiumsalzes mit Bariumsalz her, verursacht durch die nicht ganz einwandfreie Beschaffenheit des Strontiumnitrates, aus welchem das Strontiumhydroxyd bereitet worden war. Beim Verarbeiten von 9.6 g Belichtungsprodukt aus einem während 2 Monate belichteten stabilen Strontiumsalz, wobei die Säuren verestert wurden, ergaben sich 0.02 g  $\beta$ -Truxinsäure, eine Spur  $\epsilon$ -Truxillsäure und 0.02 g Öl. Das Auftreten von  $\epsilon$ -Truxillsäure weist auf die Anwesenheit geringer Mengen stabilen Bariumsalzes hin.

Auch das metastabile und das stabile Bariumsalz werden verändert, da nach dem Erhitzen nur  $\beta$ -Truxinsäure gefunden wurde und die Quantitäten merklich geringer waren. Das Bariumsalz, welches beim Einengen einer Lösung bis zur Trockne hinterblieb, gab nur  $\beta$ -Truxinsäure; 3.44 g Belichtungsprodukt des  $1\frac{1}{2}$  Monate belichteten Salzes lieferten 0.84 g  $\beta$ -Truxinsäure. Auch das Bariumsalz mit 1 Mol. Krystallwasser, welches sich in aus Nadelchen zusammengesetzten, kleinen Kugeln abgeschieden hatte, gab nur  $\beta$ -Truxinsäure.

Unabhängig von diesen Versuchen wurden noch verschiedene Mengen der Salze belichtet, ohne daß die Belichtungsdauer genau notiert und das Material täglich durchgemischt wurde. Über diese Versuche sei Folgendes mitgeteilt:

Lithiumsalz: 3.64 g Umsetzungsprodukt des 2 Monate belichteten Salzes gaben 0.912 g  $\beta$ -Truxinsäure und 0.034 g  $\epsilon$ -Truxinsäure. 2.76 g eines anderen, ebenfalls 2 Monate belichteten Salzes lieferten 1.65 g  $\beta$ -Truxinsäure und 0.056 g  $\epsilon$ -Truxinsäure.

Natriumsalz: Das bei gewöhnlicher Temperatur auskristallisierte und auch das beim Einengen bis zur Trockne erhaltene Salz gaben nur  $\beta$ -Truxinsäure.

Zinksalz: Mit Wasser gekochtes Salz gab gleichfalls nur  $\beta$ -Truxinsäure und  $\epsilon$ -Truxinsäure, z. B. 1.09 g Sbst. 0.126 g und 0.025 g.

Nickelsalz: 2.4 g des 2 Monate belichteten, unter dem Mikroskop amorph aussehenden Präparates lieferten 0.015 g  $\beta$ -Truxinsäure und 0.02 g Öl.

Stabiles Bariumsalz: 5.1 g des  $1\frac{1}{2}$  Monat belichteten Salzes gaben 0.729 g  $\beta$ -Truxinsäure und 0.248 g  $\epsilon$ -Truxillsäure. Wenn gleichzeitig Zimtsäure anwesend ist, bekommt man die letzte Säure meist in Form der Doppelverbindung.

Metastabiles Bleisalz: 2.75 g des 1 Monat belichteten Salzes gaben 0.024 g  $\beta$ -Truxinsäure und 0.109 g  $\delta$ -Truxinsäure; vielleicht wurde das Auftreten der geringen Menge  $\beta$ -Säure durch Umwandlung in stabiles Salz verursacht.

Stabiles Bleisalz: 5.12 g des 2 Monate belichteten Salzes gaben 0.921 g  $\beta$ -Truxinsäure und 0.231 g  $\delta$ -Truxinsäure. Dieses Salz wurde beim Kochen der Lösung in Gestalt mikroskopischer Nadelchen erhalten.

Das Doppelsalz aus zimtsaurem und benzoesaurem Calcium wurde wie früher angegeben, bereitet<sup>22)</sup>; 2.45 g wurden auf einer Glasplatte von  $9 \times 18$  cm

<sup>22)</sup> R. 31, 256 [1911].

ausgebreitet und einen Monat belichtet. Es wurde nur eine Spur  $\beta$ -Truxinsäure gefunden. Ein Gemenge von 1.39 g Calcium-benzoat und 1.31 g Calcium-cinnamat, das ebenfalls auf einer Glasplatte von  $9 \times 18$  cm ausgebreitet und während derselben Zeitdauer belichtet wurde, gab 0.147 g  $\beta$ -Truxinsäure und 0.01 g der unbekanntenen Säure vom Schmp. 214°.

Zwei solche Glasplatten, jede mit 2,45 g Doppelsalz beschickkt, gaben nach 3 Monate langem Belichten nur eine Spur  $\beta$ -Truxinsäure, zwei andere Platten mit einem Gemenge von Ca-Benzoat und -Cinnamat 0.63 g  $\beta$ -Truxinsäure und 0.05 g der unbekanntenen Säure.

Auch die Doppelverbindung von  $\epsilon$ -Truxillsäure und *trans*-Zimtsäure<sup>23)</sup> wurde durch das Belichten nicht verändert. Die folgenden neutralen Salze gaben nach 2 Monate langem Belichten keine Truxill- oder Truxinsäure; auch beim Verestern der Säuren und Übertreiben des Zimtsäure-esters wurden diese Säuren nicht gefunden. Von diesen Salzen sind deutlich krystallisiert: das Mn-, Fe(II)-, Co- und Cd-Salz; dagegen sehen die folgenden unter dem Mikroskop amorph aus: das Cu-, Fe(III)- und Al-Salz.

Über die sauren Salze kann Folgendes mitgeteilt werden.

Das saure Lithiumsalz wurde beim Belichten braun und klebrig und konnte deshalb während des Belichtens nicht durchgemischt werden. Nach 2 Monaten gaben 4.75 g Umsetzungsprodukt 0.14 g  $\alpha$ -Truxillsäure, 1.133 g  $\beta$ -Truxinsäure und 0.719 g Öl. Das Öl stammt aus der Fraktion der unlöslichen Ca-Salze und findet sich im Filtrate von den Bariumsalzen. In geringer Menge findet es sich aber auch in der Fraktion der löslichen Ca-Salze. Ich hoffe, später etwas mehr über dieses Öl mitteilen zu können.

Das saure Ammoniumsalz wurde beim Belichten ebenfalls braun und klebrig, weshalb es nicht möglich war, die Masse während des Belichtens durchzumischen. Nach 16-tägigem Belichten gaben 4.55 g Umsetzungsprodukt 0.298 g  $\alpha$ -Truxillsäure, 1.395 g  $\beta$ -Truxinsäure und 0.462 g Öl, welches sich wie das Öl aus dem sauren Lithiumsalz verhielt.

Das saure Natriumsalz wird etwas, aber weniger klebrig als die eben behandelten Salze. Außer  $\beta$ -Truxinsäure und Öl wurden auch einige Nadelchen vom Schmp. 174° beobachtet, die vielleicht  $\delta$ -Truxinsäure waren.

Das saure Kaliumsalz wird sehr wenig klebrig. Nach 16-tägigem Belichten gaben 6.9 g Umsetzungsprodukt 0.932 g  $\beta$ -Truxinsäure, 0.083 g  $\epsilon$ -Truxillsäure und 0.041 g Öl.

Saures Cäsiumsalz: 2.524 g Säuren des Umsetzungsproduktes lieferten nach der Sublimation (um die Zimtsäure zu entfernen) 0.832 g  $\beta$ -Truxinsäure und 0.038 g  $\delta$ -Truxinsäure.

Die sauren Strontium- und Bariumsalze gaben nur  $\beta$ -Truxinsäure.

Der Methylester, aus Alpenia-Öl hergestellt, wurde in Alkohol gelöst und die Lösung auf Glasplatten gegossen. Nach dem Trocknen und Krystallisieren wurden die Platten im Schatten belichtet, da in der Sonne die Krystalle schmolzen. Nach 8-tägiger Belichtung wurden die Krystalle durch Erhitzen mit Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung schieden sich beim Abkühlen feine Nadelchen ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 174—175° schmolzen. Der Dimethylester der  $\alpha$ -Truxillsäure schmilzt bei 174°<sup>24)</sup>. Beim Verseifen wurde dann auch nur  $\alpha$ -Truxillsäure erhalten. Die alkoholische Lösung, aus der sich der Dimethylester abgeschieden hatte, gab nach dem Verseifen nur Zimtsäure und ein wenig  $\alpha$ -Truxillsäure.

<sup>23)</sup> Koninkl. Akad. 27, 1426 [1919].

<sup>24)</sup> B. 21, 2347 [1888].

Belichten der Zimtsäure in wäßriger Lösung.

Schon Ciamician und Silber<sup>25)</sup> haben beobachtet, daß Zimtsäure beim Belichten in alkoholischer Lösung keine Truxillsäure gibt. Wenn aber eine wäßrige Lösung sogleich nach dem Herstellen belichtet wird, so gewinnt man, obgleich nur in kleinen Quantitäten  $\alpha$ -Truxillsäure und  $\beta$ -Truxinsäure.

Die Lösung enthielt 3 g Säure in 111 Wasser und war also nicht gesättigt; die Oberfläche des gläsernen Reservoirs betrug 360 qcm. Das verdampfte Wasser wurde jeden Tag wieder aufgefüllt. Nach 3 Monate langem Belichten wurden, außer *allo-* und *trans*-Zimtsäure, 0,01 g  $\alpha$ -Truxillsäure und 0,005 g  $\beta$ -Truxinsäure gefunden.

Da es mir möglich schien, daß dieses Resultat der Anwesenheit von Keimen zuzuschreiben war, habe ich auch eine gleich zusammengesetzte Lösung erst zwei Monate im Dunkeln stehen gelassen und danach belichtet. Nun wurde aber keine Spur Truxill- oder Truxinsäure gefunden.

Auch die Umsetzung des Cumarins in wäßriger Lösung muß durch Keime vermittelt werden.

### Theoretischer Teil.

#### Die Zimtsäuren.

Versucht man, das Entstehen der Truxillsäuren aus *trans*-Zimtsäure in festem Zustand zu erklären, so muß man von den Keimen ausgehen, und in diesen wird man auch die Unterschiede zwischen den einzelnen *trans*-Zimtsäure-Formen zu suchen haben. Für die *cis*-Zimtsäure ist schon festgestellt worden, daß sie trimorph ist<sup>26)</sup>, und für die *trans*-Säure muß es als sehr wahrscheinlich gelten, daß sie dimorph ist. Der Unterschied zwischen ihren beiden Formen muß also gesucht werden in der verschiedenen Stellung ihrer Atome in dem Raumbitter ihrer Krystalle. Im Folgenden habe ich versucht, eine Erklärung für das Entstehen der verschiedenen Truxillsäuren bei den Belichtungsversuchen zu geben.

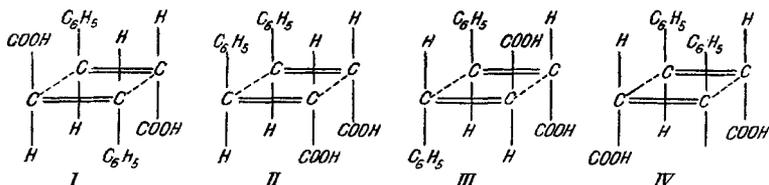
Werner<sup>27)</sup> macht in bezug auf den Bau der Molekülverbindungen die Annahme, daß die Bildung infolge der Absättigung von Nebenvalezen erfolgt, und da eine Doppelbindung nach Thiele Partialvalenzen besitzt, ist es sehr wohl möglich, daß die Zimtsäure-Moleküle die Anziehung dieser Partialvalenzen erleiden. Die Stellung der Moleküle in den Keimen soll danach immer der Art sein, daß die Doppelbindungen der beiden Moleküle einander gegenüber gestellt erscheinen und die Moleküle sich parallel zueinander lagern.

Geht man von diesen Gedanken aus, so ist es leicht einzusehen, daß 2 Mol. *trans*-Zimtsäure sich auf 4 verschiedene Weisen einander gegenüber lagern können. Die Figuren I—IV erläutern diese 4 möglichen *trans*-Zimtsäure-Formen. Durch Vereinigung dieser Moleküle werden, wie leicht zu ersehen ist, I  $\alpha$ -Truxillsäure, II  $\beta$ -Truxinsäure, III  $\epsilon$ -Truxillsäure und IV  $\delta$ -Truxinsäure geben. Nur die beiden ersten Formen der *trans*-Zimtsäure<sup>28)</sup> sind bekannt, und diese müssen also eine größere Stabilität besitzen als III und IV.

<sup>25)</sup> B. 35, 4128 [1902].      <sup>26)</sup> Koninkl. Akad. 27, 1227 [1919].

<sup>27)</sup> Lehrbuch der Stereochemie [1904], S. 317.

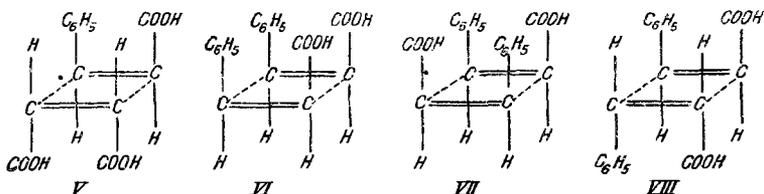
<sup>28)</sup> Die *trikline* Zimtsäure von Erlenmeyer jun., B. 39, 1571 [1906], 40, 662, 663 [1907], ist, wie ich schon früher mitteilte, sehr wahrscheinlich die Doppelverbindung von *cis*- und *trans*-Zimtsäure (Koninkl. Akad. 26, 1158 [1918]).



In der Welt der Krystalle herrscht das Streben nach höchster Symmetrie als Mittel zur Erreichung größtmöglicher Stabilität<sup>29)</sup>; es wird demnach möglich sein müssen, aus der Beurteilung der Symmetrie dieser Keime einen Schluß zu ziehen auf ihre Stabilität.

Die charakteristischen Symmetrie-Eigenschaften dieser Formen sind folgende: I hat ein Inversions- oder Symmetrie-Zentrum, II hat eine Symmetrie-Fläche, III hat eine Achse 1. Ordnung und ist gleich seinem Spiegelbild, IV hat ebenfalls eine Achse 1. Ordnung, ist aber seinem Spiegelbild nicht gleich. Daraus geht also hervor, daß die Symmetrie-Verhältnisse dieser Formen in der Reihenfolge ihrer Nummern abnehmen; dementsprechend muß auch ihre Stabilität in dieser Reihenfolge abnehmen. Bei der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zimtsäure stehen diese Verhältnisse demnach in gutem Einklang mit ihrer relativen Stabilität, und auch das Nicht-Auftreten der anderen beiden möglichen Formen stimmt hiermit überein.

Für die *cis*-Zimtsäure lassen sich wiederum vier mögliche Formen (V—VIII) auf analoge Weise ableiten. Die Symmetrie-Verhältnisse dieser Keime sind die folgenden: V besitzt ein Inversions- oder Symmetrie-Zentrum, VI hat eine Symmetrie-Fläche, VII hat eine Achse 1. Ordnung und ist seinem Spiegelbild gleich, VIII hat ebenfalls eine Achse 1. Ordnung, ist aber verschieden von seinem Spiegelbild. Die stabile Form ist also V und muß demgemäß der Keim der 68°-Säure sein; dann folgt VI und stellt also den Keim der 58°-Säure dar, während VII den Keim der 42°-Säure wiedergeben muß.



Es fehlt aber eine Methode, mit deren Hilfe man die Richtigkeit dieser Vorstellung für die *cis*-Zimtsäure prüfen könnte. Im Sonnenlichte gehen nämlich alle drei Formen in  $\beta$ -*trans*-Zimtsäure über, während man erwarten sollte, daß mehrere verschiedene Zimtsäure-Formen auftreten würden. Man muß aber bedenken, daß eine Änderung im Molekül, wie die Umlagerung der *cis*-Säure in die *trans*-Säure, höchstwahrscheinlich die Keim-Gebilde wieder auseinander zieht und aus den hierdurch regenerierten Einzelmolekülen die labilste unter den möglichen Formen der neuen Säure entsteht. So fanden Lobry de Bruyn und Jungius<sup>30)</sup>, daß krystalli-

<sup>29)</sup> F. M. Jaeger, Lectures on the principle of symmetry [1920], S. 202 u. 203.

<sup>30)</sup> R. 32, 298, [1903].

sierter *o*-Nitro-benzaldehyd beim Belichten erst grün und dann wieder farblos wird unter Übergang in *o*-Nitroso-benzoesäure. Die Lösung dieser Säure, welche Einzelmoleküle enthält, ist grün, woraus also hervorgeht, daß beim Belichten zunächst Einzelmoleküle entstanden sind, welche sich dann später wieder miteinander vereinigten.

Die *trans*-Zimtsäure-Salze der einwertigen Metalle und der Methylester.

Das Belichten hatte folgendes Resultat:

Gefundene Truxill- und Truxinsäuren.

Li-Salz:	$\beta$ -Truxinsäure	und	$\epsilon$ -Truxinsäure,
Na- »	$\beta$ - »		
K- »	$\beta$ - »		
CH <sub>3</sub> -Ester:	$\alpha$ -Truxillsäure.		

Das Auffallendste ist wohl, daß die Metallsalze sämtlich  $\beta$ -Truxinsäure geben, der Methylester dagegen  $\alpha$ -Truxillsäure, woraus folgt, daß zwischen dem Ester und den Metallsalzen derselbe Unterschied bestehen muß, wie zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zimtsäure.

Theoretisch sollte man bei den Salzen der einwertigen Metalle, wie bei den Säuren 4 verschiedene Formen erwarten, und auch hier sollte die  $\alpha$ -Modifikation die stabilste sein. Ein qualitativer Versuch, durch Erhitzen im Luft-Wasserbad eine Änderung in dieser Richtung zu erzielen, hatte nicht das erwünschte Resultat: die Salze gaben beim Belichten keine Spur  $\alpha$ -Truxillsäure.

Daraus geht also hervor, daß durch das Eintreten eines einseitigen Metalles in das Molekül eine Änderung der Stabilität der möglichen Stellungen bedingt wird, und es bleibt nur übrig anzunehmen, daß die Metallatome sich immer einander gegenüber stellen. Nun hat man bei der röntgenographischen Untersuchung anorganischer Salze gefunden, daß die Metallatome in bestimmten Flächen in Reihen hintereinander liegen und daß die Säurereste sich zwischen diesen Flächen in Reihen orientiert befinden. Sollte dies auch für die organischen Salze zutreffen, dann müßte sich diese Annahme durch die röntgenographische Untersuchung stützen lassen. Wenn aber die Metallatome und die Säurereste in Reihen angeordnet liegen, dann können diese Salze beim Belichten nur  $\beta$ -Truxinsäure geben. Die  $\epsilon$ -Truxinsäure entsteht immer in nur kleiner Menge — im Mittel zu 3.4% der entstehenden  $\beta$ -Truxinsäure —, und da ich keine *cis*-Zimtsäure im Belichtungsprodukt auffinden konnte, so ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß ihre Entstehung dann erfolgt, wenn sich die Doppelbindung öffnet und die C-Atome einen Augenblick die Möglichkeit der freien Drehung bekommen. Da die COOLi-Gruppen nebeneinander gestellt bleiben, können sich nur die C-Atome drehen, welche C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen tragen. Dreht sich eines dieser C-Atome, so kommt man zu der schon auf andere Weise abgeleiteten Strukturformel der  $\epsilon$ -Truxinsäure. An sich ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß statt nur eines, auch beide *trans*-Zimtsäure-Moleküle in die *cis*-Form übergehen, Andeutungen in dieser Richtung wurden jedoch nicht gefunden.

Die *trans*-Zimtsäure-Salze der zweiwertigen Metalle.

Die folgende Übersicht gibt die bei den Salzen zweiwertiger Metalle erhaltenen Resultate wieder:

		Gefundene Truxill- und Truxinsäuren		Verhältnis der $\beta$ -Truxinsäure zur zweiten Säure
	Mg-Salz . . . .	$\beta$ -Truxinsäure	—	—
	Ca- » . . . .	$\beta$ - »	Unbekannte Säure	100 : 5.1
Metastabil.	Sr- » . . . .	$\beta$ - »	$\varepsilon$ -Truxillsäure	100 : 10.4
	Stabil. Sr- » . . . .	—	—	—
Metastabil.	Ba- » . . . .	$\beta$ -Truxinsäure	$\delta$ -Truxinsäure	100 : 27.0
	Stabil. Ba- » . . . .	$\beta$ - »	$\varepsilon$ -Truxillsäure	100 : 42.2
	Cu- » . . . .	—	—	—
	Cd- » . . . .	—	—	—
	Zn- » . . . .	$\beta$ -Truxinsäure	$\varepsilon$ -Truxillsäure	100 : 21.0
Metastabil.	Pb- » . . . .	$\beta$ - » (?)	$\delta$ -Truxinsäure	100 : 454.0
	Stabil. Pb- » . . . .	$\beta$ - »	$\delta$ - »	100 : 75
	Mn- » . . . .	—	—	—
	Fe (II)- » . . . .	—	—	—
	Co- » . . . .	—	—	—
	Ni- » . . . .	$\beta$ -Truxinsäure	—	—

Bei diesen Salzen sind theoretisch 3 Möglichkeiten für das Entstehen von Truxill- oder Truxinsäure gegeben: A. zwischen 2 Molekülen, B. die Entstehung im Molekül selbst, C. beide Entstehungsarten vollziehen sich gleichzeitig. Auch bei diesen Salzen muß man annehmen, daß die Metallatome sich nebeneinander stellen, da sonst auch  $\alpha$ -Truxillsäure entstehen sollte, was jedoch nicht der Fall ist. Man bekommt 'dadurch bei A) nur eine Stellung der Moleküle, welche beim Belichten  $\beta$ -Truxinsäure oder, wenn der Abstand der Moleküle zu groß ist, überhaupt keine Truxill- oder Truxinsäuren geben wird.

Beim Entstehen der Truxillsäuren im Molekül sind wieder 4 Stellungen der Zimtsäure-Reste möglich, wobei nun aber die COO-Gruppen durch das Metallatom gebunden sind. Die Stellung dieser Reste übereinstimmend mit I bei den Säuren kann keine  $\alpha$ -Truxillsäure geben, weil dann die CO.O.Me.O.OC-Gruppe durch den Tetramethylen-Ring gehen würde, und man hat noch niemals festgestellt, daß sich eine Atomkette auf diese Weise durch einen Atomring spannt. Die Stellung II sollte beim Belichten  $\beta$ -Truxinsäure, III  $\varepsilon$ -Truxillsäure und IV  $\delta$ -Truxinsäure geben. Wenn zwischen den Molekülen und auch in den Molekülen selbst Truxill- und Truxinsäuren gebildet werden, dann ergeben sich die folgenden Möglichkeiten:

#### Bildung der Truxill- und Truxinsäuren.

Stellung der Zimtsäure-Reste im Molekül	Im Molekül	Zwischen 2 Molekülen	Im ganzen
I	keine	$\beta$ -Truxinsäure oder keine	$\beta$ -Truxinsäure oder keine
II	$\beta$ -Truxinsäure	$\beta$ - » » »	$\beta$ -Truxinsäure
III	$\varepsilon$ -Truxillsäure	$\beta$ - » » »	$\beta$ -Truxinsäure + $\varepsilon$ -Truxillsäure oder nur $\varepsilon$ -Truxillsäure
IV	$\delta$ -Truxinsäure	$\beta$ - » » »	$\beta$ -Truxinsäure + $\delta$ -Truxinsäure oder nur $\delta$ -Truxinsäure

Die Belichtungsversuche haben hiermit übereinstimmende Resultate geliefert. Das stabile Sr-Salz und die Cu-, Cd-, Mn-, Fe(II)- und Co-Salze

haben keine Truxill- oder Truxinsäuren gegeben; die Mg- und Ni-Salze haben allein  $\beta$ -Truxinsäure entstehen lassen, und auch die bei 100° getrockneten Bariumsalze gaben nur  $\beta$ -Säure.  $\beta$ -Truxinsäure und  $\epsilon$ -Truxillsäure wurden gefunden bei dem metastabilen Sr-Salz und dem stabilen Ba-Salz; das metastabile Ba-Salz und das stabile Pb-Salz lieferten  $\beta$ - und  $\delta$ -Truxinsäure; das metastabile Pb-Salz gab eine große Quantität  $\delta$ -Truxinsäure und nur wenig  $\beta$ -Truxinsäure, so daß es nicht ausgeschlossen scheint, daß das Auftreten der  $\beta$ -Säure durch teilweise Umlagerung dieses Salzes in das stabile Salz verursacht wurde. Das ausschließliche Entstehen der  $\epsilon$ -Truxillsäure wurde nicht beobachtet.

Die Entstehung der  $\epsilon$ -Truxinsäure ist, wie bei den einwertigen Metallsalzen, durch eine Nebenreaktion verursacht. Neben der  $\epsilon$ -Truxinsäure sollte man auch andere Säuren erwarten, die aus den III- und IV-Stellungen auf analoge Weise hervorgehen könnten; vielleicht gelingt es, diese aufzufinden, wenn größere Quantitäten der Salze verarbeitet werden.

Schließlich mag noch darauf hingewiesen werden, daß die Strontium- und Bariumsalze nach 8-tägigem Erhitzen beim Belichten keine  $\alpha$ -Truxillsäure gaben. Das Doppelsalz aus *trans*-zimtsäurem und benzoesaurem Calcium gab beim Belichten keine Truxill- oder Truxinsäuren; dieses Resultat ist am einfachsten durch die Annahme zu erklären, daß hier die Zimtsäure- und Benzoensäure-Reste nebeneinander liegen, wodurch die Bildung von Truxill- oder Truxinsäuren ausgeschlossen wird.

#### Die sauren *trans*-Zimtsäure-Salze.

Falls die sauren Salze dadurch entstehen, daß die Wasserstoff-Atome der Säure-Moleküle zwischen die Metall-Atome treten, so sollte man beim Belichten dieser Salze ausschließlich  $\beta$ -Truxinsäure erhalten. Neben dieser Säure wurden aber auch noch andere Truxill- und Truxinsäuren aufgefunden, wie aus folgender Übersicht ersichtlich ist:

	Gefundene Truxill- und Truxinsäuren	Verhältnis der $\beta$ -Truxinsäure zur zweiten Säure
Saures Li-Salz	$\beta$ -Truxinsäure und $\alpha$ -Truxillsäure	100 : 12.3
» NH <sub>4</sub> - »	$\beta$ - » » $\alpha$ - »	100 : 21.4
» Na- »	$\beta$ - » » $\delta$ -Truxinsäure (?)	—
» K- »	$\beta$ - » » $\epsilon$ -Truxillsäure	100 : 10.5
» Cs- »	$\beta$ - » » $\delta$ -Truxinsäure	100 : 4.6
» Sr- »	$\beta$ - »	
» Ba- »	$\beta$ - »	

Das Entstehen der  $\alpha$ -Truxillsäure beim Belichten der Li- und NH<sub>4</sub>-Salze ist sehr wahrscheinlich durch das Feucht- und Klebrigwerden dieser Salze verursacht, wobei sie sich in neutrales Salz und freie Säure oder beim NH<sub>4</sub>-Salz ausschließlich in die freie Säure umgewandelt haben. Bei diesen sauren Salzen und auch, obgleich in geringerer Menge, bei den anderen einwertigen Metallsalzen, wurde ein Öl erhalten, dessen Untersuchung noch nicht beendet ist.

Das Entstehen von  $\delta$ -Truxinsäure beim Belichten des sauren Cs-Salzes und von  $\epsilon$ -Truxillsäure beim Belichten des sauren K-Salzes weist darauf hin, daß die Kombination von 1 Mol. Säure und 1 Mol. neutralem Salz sich wie das Salz eines zweiwertigen Metalles verhält, wobei sowohl aus einer

solchen Kombination allein als auch aus zwei Kombinationen dieser Art Truxill- oder Truxinsäuren gebildet werden können.

Aus diesen Belichtungsversuchen mit den einwertigen, zweiwertigen und sauren Salzen der *trans*-Zimtsäure läßt sich mit großer Sicherheit der Schluß ziehen, daß die  $\alpha$ - und  $\epsilon$ -Truxillsäure und auch die  $\beta$ - und  $\delta$ -Truxinsäure unter der Einwirkung des Lichtes aus der *trans*-Zimtsäure hervorgehen, da gerade diese Säuren stets in größter Menge auftreten.

Haarlem, Kolonialmuseum.

#### 114. S. Nametkin und Anna Jarzeff: Über das Pinocamphan.

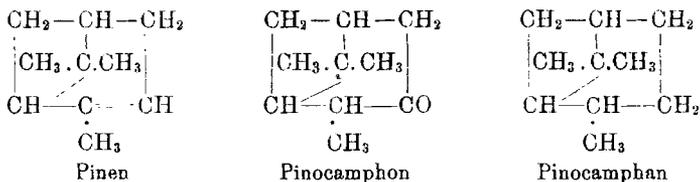
[Aus d. Chem. Laborat. d. II. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 15. Februar 1923.)

Durch die Hydrogenisation des linksdrehenden  $\alpha$ -Pinen ( $[\alpha]_D = -42.38^\circ$ ) nach Sabatiers Methode bei  $155-158^\circ$  hat der eine von uns ein Dihydro-pinen, Pinan, erhalten<sup>1)</sup>, das nach der Behandlung mit Schwefelsäure folgende Eigenschaften aufwies: Sdp.<sub>748</sub>  $168.5-169^\circ$ ,  $d_4^{20}$  0.8390;  $n_{20}$  1.4540;  $[\alpha]_D = -1.25^\circ$ .

$C_{10}H_{18}$ . Ber. Mol.-Ref. 43.98. Gef. Mol.-Ref. 44.59. Inkrement  $+0.61$ .

Da diese Resultate den Angaben anderer Autoren<sup>2)</sup> widersprachen, wollten wir das Dihydro-pinen auch noch auf einem neuen Wege darstellen, und zwar durch die katalytische Zersetzung des Pinocamphon-hydrizons, welches letztere nach O. Wallach<sup>3)</sup> dasselbe bicyclische System wie Pinen enthält. Es hat sich aber bei dieser Reaktion ein ganz neuer Kohlenwasserstoff gebildet, welcher Pinocamphan genannt werden kann.



#### Pinocamphon und sein Hydrazon.

Das Pinocamphon hatte in Übereinstimmung mit den Angaben von O. Wallach folgende Konstanten: Sdp.<sub>25</sub>  $98.5-99^\circ$ ;  $d_4^{20}$  0.9598;  $n_{20}$  1.4722.

$C_{10}H_{16}O$ . Ber. Mol.-Ref. 43.99. Gef. Mol.-Ref. 44.40.

20 g Pinocamphon wurden mit 14 g Hydrazin-Hydrat in einem Einschmelzrohre 5 Stdn. auf  $190-200^\circ$  erhitzt. Nach der Destillation im Vakuum bildete das Hydrazon ein farbloses Öl mit stechendem Geruch: Sdp.<sub>22</sub>  $134-135^\circ$ ;  $d_4^{20}$  0.9917;  $n_{20}$  1.5155.

0.1305 g Subst.: 18.4 ccm N ( $12^\circ$ , 763 mm).

$C_{10}H_{18}N_2$ . Ber. N 16.86. Gef. N 16.73.

<sup>1)</sup> ж. 51, 147 [1920].

<sup>2)</sup> Siehe besonders: N. Zelinsky, B. 44, 2782 [1911].

<sup>3)</sup> A. 268, 210, 300, 287, 313, 367, 346, 221.