

fassung genau so zutreffend sind wie für die des Verfassers. Nur wegen des beschränkten Raumes habe ich auf ähnliche Ausführungen verzichtet und sie für die angekündigte ausführliche Mitteilung zurückgestellt.

Solange keinerlei Anzeichen für die intermediäre Bildung von Aziden vorliegen, scheint mir meine hypothesenfreiere Formulierung entschieden den Vorzug zu verdienen. Einen „Beweis“ gegen sie kann ich keinesfalls darin erblicken, daß Oliveri-Mandalà bei der Einwirkung von N_3H auf Aldehyde krystallinische Abscheidungen erhalten haben will, die er für die fraglichen Azide hält, aber nicht näher untersucht hat.

488. Hans Stobbe und Alice Lehfeldt: Polymerisationen und Depolymerisationen durch Licht verschiedener Wellenlänge ¹⁾, II.: α - und β -*trans*-Zimtsäure, *allo*-Zimtsäure und ihre Dimeren.

(Eingegangen am 15. September 1925.)

Die beiden zuerst von Lehmann²⁾ als verschieden erkannten *trans*-Säuren (Schmp. 133⁰) sind die käufliche, rautenförmige, stabile α -*trans*-Zimtsäure und die nadelförmige, metastabile β -*trans*-Zimtsäure (Storax- β -Zimtsäure Erlenmeyers³⁾). Die β -Säure ist nach Erlenmeyer und nach de Jong⁴⁾ sehr leicht zu erhalten durch geeignetes Krystallisieren der käuflichen α -Säure aus 75-proz. Alkohol, Benzin oder Petroläther (sogenanntes „Umlösen“), durch Fällung aus ätherischer Lösung mit Petroläther und schließlich auch durch Ansäuern einer wäßrigen Ammonium- oder Natriumsalz-Lösung der α -Säure mit Salzsäure. Umgekehrt lagert sich die β -Zimtsäure beim Schmelzen, besonders auch in Berührung mit ihrer Krystallisations- oder Fällungsflüssigkeit mehr oder weniger schnell in die α -Säure um. Ob die beiden Säuren chemisch isomer oder nur zwei Formen einer dimorphen *trans*-Zimtsäure sind, ist noch unentschieden⁵⁾.

Seitdem nun de Jong⁶⁾ und wir⁷⁾, unabhängig voneinander, beobachtet haben, daß die α - und β -Säure in trockner Form oder in Suspensionen photochemisch verschieden reagieren, ist fortan erforderlich, das weitere Studium der Lichtreaktionen aller Zimtsäuren hierauf einzustellen. Und so soll zunächst in Kapitel I und II nur über die Belichtungen der rautenförmigen α -*trans*-Zimtsäure (Schmp. 133⁰), der *allo*-Zimtsäure (Schmp. 68⁰) und ihrer Polymeren berichtet werden; im Anschluß daran in Kapitel III über die Lichtwirkungen auf die nadelförmige β -*trans*-Zimtsäure.

I. Photoisomerisierungen und Photopolymerisierungen der rautenförmigen α -*trans*-Zimtsäure und der *allo*-Zimtsäure 68⁰.

Nach Stoermer⁸⁾, Stobbe und Steinberger⁹⁾ werden diese beiden stereoisomeren Zimtsäuren in ihren Lösungen oder in ihren Schmelzflüssen durch das Licht der Sonne, der Uviol- oder der Quarz-Quecksilber-

¹⁾ Erste Abhandlung: B. 57, 484 [1924]. ²⁾ Z. Kr. 10, 329 [1885].

³⁾ B. 39, 1582 [1906], 42, 509 [1909]. ⁴⁾ B. 55, 468 [1922].

⁵⁾ Riiber und Goldschmidt, B. 43, 453 [1910]. — Stobbe und Steinberger, B. 55, 2235 [1922].

⁶⁾ loc. cit. ⁷⁾ B. 55, 2235 [1922]. ⁸⁾ B. 42, 4869 [1909], 44, 666 [1911].

⁹⁾ vergl. die Zusammenstellungen, B. 55, 2230—2233 [1922], und die dortigen Zitate.

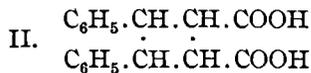
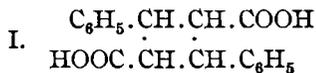
Lampe wechselseitig isomerisiert bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes *trans*-Säure \rightleftharpoons *allo*-Säure. Am wirksamsten sind die Strahlen von $\lambda=320$ bis $270 \mu\mu$, weniger wirksam die ober- und unterhalb dieses Bereiches liegenden Strahlen. Die Geschwindigkeiten dieser Reaktionen hängen außer von der Wellenlänge des Lichtes ab von den Lösungsmitteln und von Katalysatoren. So konnten wir im Anschluß an andere, später zu beschreibende Versuche zeigen, daß Zusätze von Salzsäure zu wäßrigen Lösungen starke Beschleunigung hervorriefen.

Versuchsreihe I: 6 Monate Sonnenlicht. Gleich große Glasflaschen:

Nr.	Versuchsobjekt	Lösungsmittel	Prozente an	
			<i>trans</i> -Zimtsäure	<i>allo</i> -Zimtsäure
1	α - <i>trans</i> -Säure ¹⁰⁾	Wasser	90.5	9.5
2	α - <i>trans</i> -Säure	Wasser + Salzsäure	75.0	25.0
3	<i>allo</i> -Säure	Wasser	14.0	86.0
4	<i>allo</i> -Säure	Wasser + Salzsäure	29.0	71.0

Ebenso wie die freien Säuren werden nach Stoermer auch deren Natriumsalze in wäßriger Lösung wechselseitig ineinander umgelagert.

Werden diese Säuren hingegen nicht in Lösungen, sondern im trocknen Zustande mit Sonnenlicht bestrahlt, so erfolgen neben Isomerisierungen hauptsächlich Polymerisierungen. Aus der α -*trans*-Zimtsäure bildet sich α -Truxillsäure (I) neben wenig β -Truxinsäure (II); aus der *allo*-Zimtsäure (einer der drei *cis*-Zimtsäuren) in erster Linie β -Truxinsäure, nebst *trans*-Zimtsäure und wenig α -Truxillsäure⁹⁾.



Belichtungen von Suspensionen in Wasser und in verdünnter Salzsäure¹¹⁾.

Versuchsreihe II: 6 Tage Sonnenlicht. Gleich große Glaskolben.

Versuchsobjekt	Suspensiert in	Prozente des Reaktionsproduktes an:				
		<i>trans</i> -Säure	<i>cis</i> -Säure	α -Truxillsäure	β -Truxinsäure	Harz
α - <i>trans</i> -Säure	Wasser	76.0	5.0	10.0	9.0	
α - <i>trans</i> -Säure	Wasser + Salzsäure 10:1	35.0	1.0	49.0	15.0	
<i>allo</i> -Säure ..	Wasser	61.0	6.5	6.0	20.0	6.5
<i>allo</i> -Säure ..	Wasser + Salzsäure 10:1	47.0	1.0	5.0	42.0	5.0

Hiernach werden in wäßriger, vor allem aber in salzsaurer Suspension die Isomerisierungen und Polymerisierungen beider Säuren wesentlich beschleunigt. Bei der *allo*-Säure findet nebenher eine vermehrte Harzbildung

¹⁰⁾ Säure bedeutet hier und in den folgenden Tabellen Zimtsäure.

¹¹⁾ vergl. die Versuche, B. 55, 2234 [1922].

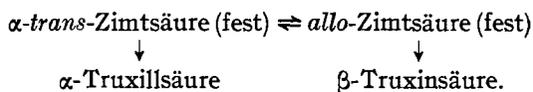
und eine gesteigerte Autoxydation zu Benzaldehyd statt. Die besonders bei Salzsäure-Zusatz hervortretende Beschleunigung läßt die früher von Stobbe und Färber¹²⁾ aufgestellte Hypothese, nach der die beim Erhitzen der *trans*-Zimtsäure in Äthylenbromid beobachtete Bildung der α -Truxillsäure auf die dabei freiwerdende, katalytisch wirkende Bromwasserstoffsäure zurückzuführen sei, an Wahrscheinlichkeit gewinnen. Um aus später einzusehenden Gründen einen weiteren Einblick in diese Reaktionen zu gewinnen, haben wir die α -*trans*-Zimtsäure zum Vergleich in wäßriger und in salzsaurer Suspension mit oder ohne Zusatz von Kochsalz belichtet.

Versuchsreihe III: 4 Wochen Sonnenlicht. Je 1 g α -*trans*-Zimtsäure. Gleich große Glas-Kolben. Die 4 Versuche unter a) sind zu einer anderen Jahreszeit ausgeführt als die 4 Versuche unter b).

Ver- such	Suspendiert in	Prozente des Reaktionsprodukts an:			
		<i>trans</i> - Säure + Harz	<i>cis</i> - Säure	α -Truxill- säure	β -Truxin- säure
1 a	150 ccm Wasser	85.3	Spuren	14.6	Spuren
1 b		80.1		19.1	
2 a	150 ccm Wasser + 15 ccm Salzsäure	23.4	Spuren	75.0	Spuren
2 b		20.9		77.2	
3 a	150 ccm Wasser + 15 ccm Salzsäure + 0.5 g Kochsalz	25.0	Spuren	73.0	Spuren
3 b		23.7		74.9	
4 a	150 ccm Wasser + 0.5 g Kochsalz	46.5	Spuren	53.5	Spuren
4 b		40.8		56.1	

Die Polymerisationsbeschleunigung bei Salzsäure-Zusatz wird durch beigefügtes Kochsalz nicht weiter gesteigert; dagegen wirkt Kochsalz ohne Salzsäure auch beschleunigend.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß das Sonnenlicht die feste α -*trans*-Zimtsäure zur α -Truxillsäure, die feste *allo*-Zimtsäure zur β -Truxinsäure polymerisiert. Beschleunigt werden diese Reaktionen durch Katalysatoren. Nebenher finden stets auch Umlagerungen der festen Zimtsäuren zu den entsprechenden Isomeren statt, die dann ihrerseits weiterhin polymerisiert werden. Wir haben also folgendes Schema:



Stobbe und Steinberger haben gezeigt, daß die trocknen Zimtsäuren im U.-V.-Licht nur zu sehr geringem Betrage polymerisiert werden. Das gleiche gilt auch für die Suspensionen.

Vergleicht man die Ergebnisse der Sonnenlicht- und der Lampenlicht-Versuche, so erkennt man, daß die langwelligen U.-V.-Strahlen der Sonne die Polymerisation begünstigen, kurzwellige U.-V.-Strahlen dagegen hindernd wirken. Wasser und Salzsäure üben, wie vorausszusehen war, keinen merklichen Einfluß aus. Hiernach mußte vermutet werden, daß die kurzwelligen

¹²⁾ B. 52, 671 [1919].

U.-V.-Strahlen depolymerisierend auf die Truxill- und Truxinsäuren wirken würden.

Versuchsreihe IV: 95 Stdn. Belichtung mit der Quarz-Quecksilber-Lampe. Feste α -*trans*-Zimtsäure. Lampen-Abstand 6 cm. Stromstärke 4.4 Amp.

Suspensiert in	Prozente des Reaktionsproduktes an:		
	<i>trans</i> -Säure	<i>cis</i> -Säure	α -Truxillsäure + β -Truxinsäure
Wasser	88.9	8.9	2.2
Wasser + Salzsäure (10:1)	81.8	13.6	4.5

II. Photodepolymerisationen der α -Truxill- und β -Truxinsäure.

Depolymerisationen durch Licht sind wenig bekannt. Wir verweisen auf die Vorgänge in den Systemen Styrol \rightleftharpoons Metastyrol, Stilben \rightleftharpoons Bis-Stilben¹³⁾, *p*-Vinyl-anisol und seinem Polymeren¹⁴⁾, ferner auch auf den Phenyl-acetaldehyd und sein zähflüssiges Polymeres¹⁵⁾. Angaben über Depolymerisationen der α -Truxill- und β -Truxinsäure machen Stoermer und Foerster¹⁶⁾. Sie erhielten bei 3-tägiger Belichtung der wäßrigen Lösung des α -truxillsauren Natriums mit der Quarz-Quecksilber-Lampe wenig *trans*-Zimtsäure und vielleicht auch *cis*-Zimtsäure, bei gleicher Belichtung des β -truxinsauren Natriums 10% Monocarbonsäuren, darunter viel *cis*- und wenig *trans*-Säure.

Wir haben zunächst die festen, trocknen Säuren mit U.-V.-Licht bestrahlt.

Versuchsreihe V: 500 Stdn. Belichtung an der Quarz-Quecksilber-Lampe. Je zwei Parallelversuche im Quarz- und Uviolglasrohr. Quarzrohr durchlässig für alle Strahlen bis hinab zu $\lambda = 180 \mu\mu$, Uviolrohr durchlässig für die Strahlen bis hinab zu $\lambda = 270 \mu\mu$.

Versuchs-objekte	Lichtfilter	Prozente des Reaktionsproduktes an:				
		<i>trans</i> -Säure	<i>cis</i> -Säure	α -Truxill-säure	β -Truxin-säure	Harz
α -Truxillsäure	a) Quarzrohr	18.2	—	77.8	—	4.0
α -Truxillsäure	b) Uviolrohr	15.2	—	82.2	—	2.6
β -Truxinsäure	a) Quarzrohr	—	26.8	—	69.4	3.8
β -Truxinsäure	b) Uviolrohr	—	15.4	—	80.2	4.4

Man ersieht hieraus, daß die α -Truxillsäure durch U.-V.-Licht zur *trans*-Zimtsäure, die β -Truxinsäure zur *cis*-Zimtsäure depolymerisiert wird, also jedes Dimere zu demjenigen Monomeren, aus dem es umgekehrt durch längerwelliges Licht entsteht. Je kürzerwellig das Licht, desto größer der Zerfall. Dieses besonders für die β -Truxinsäure bemerkenswerte Resultat ist nur auf optischem Wege zu erreichen. Wird nämlich diese Säure destilliert, so tritt als Depolymerisationsprodukt nur *trans*-Zimtsäure auf, weil die aus der β -Truxinsäure primär

¹³⁾ B. 47, 2701 [1914]. ¹⁴⁾ B. 57, 484 [1924].

¹⁵⁾ J. pr. [2] 90, 289 [1914]; nicht zu verwechseln mit dem krystallinischen Triphenyl-paraldehyd (C₆H₅O)₃, Schmp. 155—156°, S. 280.

¹⁶⁾ B. 52, 1263 [1919].

entstehende *cis*-Säure bei der hohen Temperatur sofort zur *trans*-Säure isomerisiert wird¹⁷⁾.

Durch diese Lichtversuche sind nunmehr endgültig die nahen genetischen Beziehungen der α -*trans*-Zimtsäure zur α -Truxillsäure und der *cis*-Zimtsäure zur β -Truxinsäure klargestellt. Wenn nach Hrn. de Jongs ursprünglicher¹⁸⁾, inzwischen verworfener¹⁹⁾ Ansicht, ein Molekül β -Truxinsäure aufgebaut würde aus je einem Molekül *trans*- und *cis*-Säure, so wäre zu erwarten gewesen, daß bei der photochemischen Depolymerisation der β -Truxinsäure gleiche Mengen der beiden Monomeren hätten auftreten müssen. Da dieses jedoch nicht der Fall ist, bedeutet unser neues Ergebnis eine weitere Widerlegung obiger schon früher beanstandeten²⁰⁾ Hypothese.

Die Polymerisations- und Depolymerisations-Erscheinungen stehen in naher Beziehung zur Lichtabsorption der monomeren und dimeren Säuren; sie sind sogar daraus abzuleiten. Da jede Lichtreaktion notwendig mit einer vorangegangenen Lichtabsorption zusammenhängt, müssen, ihrem photochemischen Verhalten nach, die monomeren Säuren mehr längerwellige, die dimeren Säuren nur kürzerwellige U.-V.-Strahlen absorbieren. Diese Forderung wird durch die von Erich Ebert²¹⁾ aufgenommenen Absorptionsspektren bestätigt. Die Dimeren sind weit lichtdurchlässiger als die Monomeren. Der Übergang der —C:C— -Bindung der Zimtsäuren in die —C.C— -Bindung der Cyclobutan-Verbindungen wirkt stark hypsochrom.

Versuchsreihe VI: 500-stdg. Bestrahlung der α -Truxill- und β -Truxinsäure in Benzol-Suspension an der Quarz-Quecksilber-Lampe. Je 3 Parallelversuche a, b und c im Quarzrohr, im Uviolglasrohr und im gewöhnlichen Glasrohr (durchlässig für die Strahlen bis hinab zu $\lambda = 320 \mu\mu$). Da Benzol kürzerwellige U.-V.-Strahlen absorbiert, fungiert es bei den Versuchen a und b mit als Lichtfilter.

Versuchsobjekte	Lichtfilter	Prozente des Reaktionsproduktes an:					
		<i>trans</i> -Säure	<i>cis</i> -Säure	α -Truxill-säure	β -Truxin-säure	Harz	Total-Depolymerisation ²²⁾
α -Truxillsäure	a) Quarzrohr + Benzol	12.0	7.0	63.0	13.4	4.6	32.4
α -Truxillsäure	b) Uviolrohr + Benzol	5.8	1.8	79.6	9.0	3.8	16.6
α -Truxillsäure	c) gewöhnliches Glasrohr	3.0	0.1	93.5	3.4	—	6.5
β -Truxinsäure	a) Quarzrohr + Benzol	3.4	9.8	28.0	56.6	2.2	41.2
β -Truxinsäure	b) Uviolrohr + Benzol	1.4	8.0	18.8	69.8	2.0	28.2
β -Truxinsäure	c) gewöhnliches Glasrohr	0.1	2.7	11.5	85.7	—	14.3

Daß trotz der langen Belichtungszeit nur verhältnismäßig wenig von der α -Truxill- und der β -Truxinsäure depolymerisiert wird, ist optisch leicht

¹⁷⁾ C. Liebermann, B. **22**, 126 und 2255 [1889].

¹⁸⁾ R. **31**, 262 [1912]. ¹⁹⁾ B. **55**, 466 [1922].

²⁰⁾ B. **52**, 669 [1919], **55**, 2232 und 2237 [1922]. — Stoermer und Scholtz, B. **54**, 87 [1921].

²¹⁾ vergl. B. **52**, 1027 [1919].

²²⁾ Unter „Total-Depolymerisation“ wird verstanden die Menge der primär gebildeten monomeren Säure plus den Mengen der daraus hervorgegangenen Isomeren und deren Polymerisationsprodukt. Die 32.4% der ersten Reihe sind also die Summe von 7% *cis*-Säure, 12.0% *trans*-Säure und 13.4% β -Truxinsäure.

zu begründen. Mit fortschreitender Depolymerisation bildet sich um die Krystalle der dimeren Säure eine Hülle von Krystallen der monomeren Säure. Durch die Absorption der stets wachsenden Hülle können nun immer weniger kurzwellige U.-V.-Strahlen in das Innere des Krystalls eindringen, so daß schließlich die Photoreaktion zum Stillstand kommen muß.

Um diese den Fortgang der Depolymerisation verhindernden Randkrystalle zu entfernen, führten wir die weiteren Versuche in benzolischer Suspension aus. Hierbei geht unter häufigem Umschütteln die gebildete Hülle, bestehend aus den monomeren Säuren, in Lösung²³⁾, und die Depolymerisation kann weiter fortschreiten.

Hiernach wird die feste α -Truxillsäure zur α -*trans*-Zimtsäure depolymerisiert, die zunächst in Lösung geht; der von jeder Hülle befreite Krystallkern wird weiter depolymerisiert. Die gelöste *trans*-Zimtsäure wird dann weiter partiell zur *cis*-Zimtsäure isomerisiert. Da diese in Benzol schwer löslich ist, scheidet sie sich zum Teil aus und wird in fester Form im Schutze des Benzol-Filters zur β -Truxinsäure polymerisiert.

Analog wird die feste β -Truxinsäure zur *cis*-Zimtsäure depolymerisiert, die zunächst vom Benzol aufgenommen wird, dann aber bei weiterer Anreicherung zum größten Teile ausfällt. Die in Lösung befindliche *cis*-Zimtsäure wird zum Teil zur *trans*-Zimtsäure isomerisiert, die dann nach ihrer allmählichen Abscheidung im Schutze des Benzol-Filters zur α -Truxillsäure polymerisiert wird.

Die Hauptwirkung kommt den Strahlen von $\lambda=320 \mu\mu$ bis hinab zur Absorptionsgrenze des Benzols zu. Die längerwelligen Strahlen bis hinab zu $270 \mu\mu$ und ganz besonders die oberhalb $320 \mu\mu$ haben eine schwächere Wirkung.

Zur Ergänzung der oben zitierten Versuche von Stoermer und Foerster haben wir die Natriumsalze der dimeren Säuren in wäßriger Lösung mit zerlegtem U.-V.-Licht bestrahlt.

Versuchsreihe VII: 500-stdg. Bestrahlung der wäßrigen Lösung des α -Truxill- und β -truxinsauren Natriums an der Quarz-Quecksilber-Lampe. Je 3 Parallelversuche a, b und c im Quarzrohr, Uviolglasrohr und in gewöhnlichem Glasrohr.

Versuchsobjekte	Lichtfilter	Prozente des Reaktionsproduktes an:					
		<i>trans</i> -Säure	<i>cis</i> -Säure	α -Truxill-säure	β -Truxin-säure	Harz	Total Depolymerisation
α -truxillsaures Natrium	a) Quarzrohr	21.4	7.1	70.8	0.7	--	29.2
α -truxillsaures Natrium	b) Uviolrohr	20.1	6.7	72.8	0.4	--	27.2
α -truxillsaures Natrium	c) Glasrohr	9.0	0.1	90.9	—	--	9.1
β -truxinsaures Natrium	a) Quarzrohr	15.1	47.2	0.4	37.3	--	62.7
β -truxinsaures Natrium	b) Uviolrohr	12.1	25.7	0.3	61.9	--	38.1
β -truxinsaures Natrium	c) Glasrohr	3.3	6.9	—	89.9	—	10.2

Die Verhältnisse liegen hier etwas anders als bei den Benzol-Suspensionsversuchen (Versuchsreihe VI). Das durch Depolymerisation des α -truxill-

²³⁾ 50 ccm Benzol lösen 0.65 g *trans*-Zimtsäure; *cis*-Zimtsäure ist in Benzol bedeutend schwerer löslich.

sauren Salzes entstandene *trans*-zimtsaure Natrium isomerisiert sich in Lösung zum Teil zum *cis*-zimtsauren Natrium. Da dieses aber in Lösung bleibt, findet hier (im Gegensatz zu den Benzol-Versuchen) eine weitere Polymerisation zu β -truxinsäurem Salze nicht oder nur in geringem Maße statt.

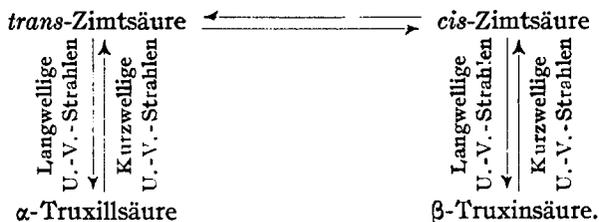
Ganz analog depolymerisiert sich das β -truxinsäure Salz zum *cis*-zimtsauren Natrium, das in der Lösung zum Teil zum *trans*-zimtsauren Natrium isomerisiert wird. Eine Polymerisation des letzteren zu α -truxillsäurem Salze findet aus gleichen Gründen wie oben nur zu sehr kleinem Betrage statt.

Je größer der Anteil an kurzwelligem Strahlen (vergl. Versuche unter a), desto größer der Betrag der Depolymerisation.

Die Total-Depolymerisation des β -truxinsäuren Natriums übertrifft wesentlich die des α -truxillsäuren Natriums; also vollkommene Übereinstimmung mit Stoermer und Foerster.

Bei zwei weiteren Versuchsreihen wurde die Belichtungszeit der Natriumsalze von 500 auf 100 Stunden herabgesetzt. Hierbei gelangten wir zu den gleichen Ausbeuten an Belichtungsprodukten wie bei der Versuchsreihe VII. Man darf daher schließen, daß das Maximum der Depolymerisation bereits nach der kürzeren Zeit erreicht ist.

Nach unserer jetzigen Kenntnis der Photodepolymerisations-Erscheinungen muß das nach Versuchsreihe III angegebene Schema folgendermaßen erweitert werden:



Das Schema besagt, daß bei der Belichtung einer der vier Säuren ein Reaktionsgemisch entsteht, in dem alle vier vereint sein können. Ihr Mengenverhältnis hängt außer von der Wellenlänge des Lichtes ab von dem Aggregatzustande der Versuchsobjekte.

III. Photoisomerisierung und Photopolymerisation der β -*trans*-Zimtsäure.

Als einmal eine wäßrig-saure Suspension der β -*trans*-Zimtsäure durch Fällen einer Natriumsalz-Lösung mit wenig überschüssiger Salzsäure hergestellt und gleich darauf 5 Monate im Winter 1920/21 dem Sonnenlicht exponiert worden war, fanden wir in der Reaktionsmasse nicht die erwartete α -Truxillsäure, sondern neben starker Verharzung die β -Truxinsäure vor. Wir haben diese Versuche in dem lichtreichen Sommer 1921 wiederholt und stellen nunmehr deren Ergebnisse zum Vergleich mit den früheren zusammen.

Hiernach ist bei der intensiveren Sommersonne trotz der kürzeren Belichtungsdauer die Ausbeute an β -Truxinsäure gestiegen, die Harzbildung dagegen vermindert. Ob die in dem Reaktionsprodukt vorhandene *trans*-Zimtsäure die α - oder β -Form gewesen, ist nicht festgestellt worden.

Versuchsreihe VIII: β -*trans*-Zimtsäure in gleich großen Glas-Kolben. Versuche a und b gleichzeitig ausgeführt.

Nr.	Belichtungsdauer	Prozente des Reaktionsproduktes an:				
		<i>trans</i> -Säure	<i>cis</i> -Säure	α -Truxillsäure	β -Truxinsäure	Harz
Ia	5 Monate Wintersonne	5.0	—	—	37.5	57.5
Ib	5 Monate Wintersonne	6.0	—	—	38.1	55.9
IIa	4 Wochen Sommersonne	23.5	—	—	57.6	18.6
IIb	4 Wochen Sommersonne	21.9	—	—	58.7	19.4

Später berichtete de Jong²⁴⁾ über seine in Buitenzorg angestellten Versuche, zu denen er eine β -*trans*-Zimtsäure verwendete, die eben erst beim Verdunsten einer kalt gehaltenen, absolut-alkoholischen Lösung auskrystallisiert und dann teils nur einmal, teils mehrmals zwischen den aufeinanderfolgenden Belichtungsperioden umgelöst war. In den Reaktionsprodukten wurden nur die Mengen an α -Truxillsäure und β -Truxinsäure, nicht aber die Anteile an den monomeren Zimtsäuren bestimmt.

Auf solche Weise fand de Jong, daß die β -*trans*-Zimtsäure neben α -Truxillsäure sehr beträchtliche Mengen β -Truxinsäure liefert. Die Ausbeuten an letzterer werden um so größer, je häufiger das Belichtungsprodukt umgelöst wird, d. h. je häufiger die spontan in α -*trans*-Zimtsäure umgewandelte β -*trans*-Zimtsäure wieder regeneriert wird. Die Ausbeute an den polymeren Säuren wächst, wenn die β -*trans*-Zimtsäure offen anstatt unter Glasplatten belichtet wird. Hieraus folgert de Jong:

a) „*trans*-Zimtsäure kann α - und β -Truxillsäure geben.“

b) „Das Entstehen von β -Truxillsäure geht nicht direkt aus *allo*-Zimtsäure, sondern indirekt über die *trans*-Zimtsäure vor sich.“

Diese allgemeinen Folgerungen widersprechen den zahlreichen, früher²⁵⁾ und in den beiden voraufgehenden Kapiteln I und II geschilderten Versuchsergebnissen, insonderheit den von uns sicher begründeten nahen genetischen Beziehungen zwischen der α -*trans*-Zimtsäure und der α -Truxillsäure, sowie der *cis*-Zimtsäure und der β -Truxinsäure.

Da solche photochemischen Vorgänge nach dem Voraufgehenden ihrem Wesen nach sicher nur erkannt werden können, wenn alle in den belichteten Massen vorhandenen Säuren quantitativ bestimmt werden; so haben wir die de Jong'schen Versuche in dieser Richtung ergänzt. Wir verfahren dabei genau wie de Jong, lösten die *trans*-Säure auf die gleiche Weise um und belichteten sie in offenen Schalen von 21 cm Durchmesser. Teils wurde nur einmal zu Beginn der Belichtung, teils wiederholt an jedem Tage umgelöst, teils ließen wir die Krystalle an den Wandungen der Schalen haften, teils wurden sie abgekratzt und pulverisiert, teils wurde offen, teils mit Glas bedeckt belichtet.

Das Belichtungsergebnis ist also, daß bei den umgelösten Objekten (Versuche I–IV) immer *cis*-Zimtsäure auftritt. Es ist also die beim Umlösen entstehende β -*trans*-Zimtsäure zur *cis*-Zimtsäure isomerisiert worden, die dann nach den früheren Erfahrungen weiter zur β -Truxinsäure polymerisiert wird. In Versuch II ist die Ausbeute an Umwandlungsprodukten (*cis*-Zimt-

²⁴⁾ B. 55, 467 [1922].

²⁵⁾ Stobbe und Steinberger, B. 55, 2235 [1922].

säure und β -Truxinsäure) sogar doppelt so groß wie die Ausbeute an α -Truxill-säure. Bei den Versuchen I, III und IV ist die gewonnene Menge an *cis*-Zimt-säure und β -Truxinsäure etwas geringer. Die Glasbedeckung ruft keine be-sondere Herabsetzung der Ausbeuten hervor. Das Ergebnis des Versuches V mit nicht umgelöster α -*trans*-Zimtsäure entspricht den früher beim Belichten dieser Säure erzielten Resultaten.

Versuchsreihe IX: β -*trans*-Zimtsäure. Je 5 Parallelversuche. Direktes Sonnenlicht. Belichtungsdauer 35 Sonnenstunden auf 7 Tage verteilt. Die gleichzeitig ausgeführten Versuche Ia, IIa usw. gehören zu einer anderen Belichtungsperiode als die eben-falls gleichzeitig ausgeführten Versuche unter b).

Versuchs-anordnung	Nr.	Prozente des Reaktionsproduktes an:			
		<i>trans</i> -Säure	<i>cis</i> -Säure	α -Truxill-säure	β -Truxin-säure
Nur zu Beginn umgelöst. Unbedeckt.	Ia	50.6	3.2	29.2	17.0
	Ib	49.4	2.3	31.0	17.2
Jeden Tag (siebenmal) umgelöst. Unbedeckt	IIa	26.8	11.1	22.7	39.3
	IIb	29.0	10.0	21.0	40.0
Nur zu Beginn umgelöst, abgekratzt u. pulverisiert. Mit Glas bedeckt	IIIa	54.6	3.5	28.4	13.6
	IIIb	53.5	3.5	29.1	13.9
Nur zu Beginn umgelöst, abgekratzt u. pulverisiert. Unbedeckt	IVa	51.0	2.9	30.0	16.1
	IVb	52.5	2.5	27.5	17.5
Pulverisiert, nicht umgelöst (also α - <i>trans</i> -Zimtsäure). Unbedeckt	Va	57.1	Spuren	42.9	—
	Vb	55.9	Spuren	44.1	—

Im Anschluß an diese Versuche mit „umgelöster“ Säure wurden die bereits am Eingange dieses Kapitels erwähnten Versuche mit einer durch „Umfällen“ gewonnenen β -*trans*-Zimtsäure ergänzt.

β -*trans*-Zimtsäure.

Versuchsreihe X: β -*trans*-Zimtsäure. Je 2 Parallelversuche a und b zu gleicher Zeit. Direktes Sonnenlicht. Belichtungsdauer 14 Tage. Für jeden Versuch eine Lösung von 2 g α -*trans*-Zimtsäure in Natronlauge mit Salzsäure gefällt und die erhaltene Suspension sofort oder nach verschieden langem Verweilen in der Dunkelheit, belichtet.

Versuchs-anordnung	Nr.	Prozente des Reaktionsproduktes an:				
		<i>trans</i> -Säure	<i>cis</i> -Säure	α -Truxill-säure	β -Truxin-säure	Harz
Lösung sofort nach der Fällung belichtet	Ia	29.0	1.2	17.1	32.3	20.4
	Ib	31.9	0.5	14.9	33.0	19.7
Belichtung der gefällten Lösung nach ein-stündigem Verweilen im Dunkeln	IIa	37.5	1.6	19.8	28.1	13.0
	IIb	38.9	0.9	17.1	28.6	14.5
Belichtung der gefällten Lösung nach zwei-stündigem Verweilen im Dunkeln	IIIa	39.2	1.7	37.0	21.7	1.7
	IIIb	41.1	0.9	32.3	25.5	0.9
Belichtung der gefällten Lösung nach 24-stündigem Verweilen im Dunkeln	IVa	70.9	1.4	23.8	4.2	—
	IVb	75.5	0.3	21.5	2.9	—

Die Ausbeute an β -Truxinsäure ist um so größer, je schneller die um-gefällte β -*trans*-Zimtsäure der Sonne exponiert wird (Versuch I). Läßt man

jedoch der β -*trans*-Zimtsäure vor der Belichtung kürzere oder längere Zeit zur Rückverwandlung in die α -*trans*-Zimtsäure, so sinkt naturgemäß die Ausbeute an β -Truxinsäure (Versuche II, III und IV). Das, wenn auch nur geringe, Auftreten der *cis*-Zimtsäure spricht für den Übergang der β -*trans*-Zimtsäure in die *cis*-Zimtsäure.

Um die in dem letzten Satze ausgesprochene Vermutung exakt zu beweisen, mußte versucht werden, die Ausbeute an *cis*-Säure unter möglichster Ausschaltung der Polymerisation zu steigern. Da letzteres leicht durch Verwendung kürzerwelligeren U.-V.-Lichtes zu erreichen ist, haben wir die nach der de-Jongschen Methode „umgelöste *trans*-Zimtsäure“ an der Quarz-Quecksilber-Lampe belichtet.

Versuchsreihe XI: Je 1 g α -*trans*-Zimtsäure in Porzellanschalen von 21 cm Durchmesser (vergl. Versuchsreihe IX) verschiedene Male umgelöst. Versuche I, II, III in offenen Schalen mit dem direkten Licht der Quarz-Quecksilber-Lampe (also unter der Wirkung der Strahlen bis hinab zu $\lambda = 180 \mu\mu$). Versuch IV. Schale mit Glas bedeckt, also unter der Wirkung der Strahlen bis hinab zu $\lambda = 320 \mu\mu$. Belichtungsdauer 35 Stdn.

		Prozente des Reaktionsproduktes an:					
		<i>trans</i> -Säure	<i>cis</i> -Säure	α -Truxill-säure	β -Truxin-säure	Harz	
Unbedeckt.	Siebenmal umgelöst ..	I	19.7	67.5	Spuren	0.4	12.0
Unbedeckt.	Einmal umgelöst	II	60.1	28.2	1.4	1.4	8.9
Unbedeckt.	Nicht umgelöst.....	III	96.4	0.4	1.2	—	2.0
Mit Glas bedeckt.	Einmal umgelöst	IV	57.3	2.5	26.7	13.3	—

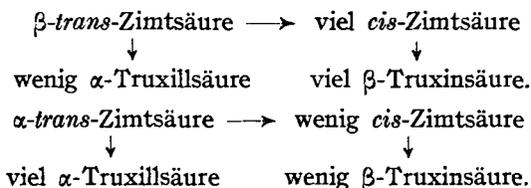
Durch Versuch I ist der Beweis der Isomerisierung von β -*trans*-Zimtsäure zur *cis*-Säure besonders deutlich erbracht. Auch Versuch II zeigt dies noch in beträchtlichem Maße, während bei Versuch III infolge des keimartigen Umlösens die Isomerisierung der allein vorhandenen α -*trans*-Zimtsäure nur schwer erfolgt.

Die Ausbeute an *cis*-Säure ist bei Versuch I 170-mal, bei Versuch II 70-mal so groß als bei Versuch III. Da bei Versuch IV der Glasdeckel die kurzwelligeren U.-V.-Strahlen abschirmt, finden hier vornehmlich die zu erwartenden Polymerisationen und nur geringe Isomerisation statt. Die mit einer Gelbfärbung verbundenen, starken Verharzungen sind ebenfalls eine Folgeerscheinung der aus der β -*trans*-Zimtsäure entstehenden *cis*-Zimtsäure. Vergleichende Belichtungsversuche mit einer auf anderen Wegen hergestellten *cis*-Zimtsäure an der Quarz-Quecksilber-Lampe hatten das gleiche Resultat.

Auch frisch umgefällte *trans*-Zimtsäure lieferte beim Belichten an der Quarz-Quecksilber-Lampe sehr erhebliche Mengen der isomeren *cis*-Zimtsäure.

		Prozente des Reaktionsproduktes an:					
		Belichtungszeit:	<i>trans</i> -Säure	<i>cis</i> -Säure	α -Truxill-säure	β -Truxin-säure	Harz
Wäßrig-saure Suspension frisch umgefällter <i>trans</i> - Zimtsäure	175 Stdn.		18.9	70.40	1.4	Spuren	9.3

Zusammenfassung: Durch diese und die früheren, in verschiedenen Strahlengebieten ausgeführten Versuche ist nunmehr einwandfrei bewiesen, daß die nadelförmige, metastabile β -*trans*-Zimtsäure viel schneller als die rautenförmige, stabile α -*trans*-Zimtsäure zur *cis*-Zimtsäure isomerisiert wird, und daß diese dann bei weiterer Belichtung, unter Ausschaltung der kürzerwelligen U.-V.-Strahlen direkt zur β -Truxinsäure polymerisiert wird. Die leicht isomerisierbare β -*trans*-Zimtsäure liefert demgemäß gute Ausbeuten an β -Truxinsäure, die schwer isomerisierbare α -*trans*-Zimtsäure hingegen wenig β -Truxinsäure, dafür aber reichliche Mengen α -Truxillsäure.



Wenn also bei den Belichtungen der beiden *trans*-Zimtsäure-Formen (α - und β -) immer α -Truxill- und β -Truxinsäure nebeneinander auftreten, so ist das Wesen dieser beiden Polymerisationsverläufe jedoch verschieden. Die α -Truxillsäure entsteht direkt, in einfacher Reaktion aus *trans*-Zimtsäure; die β -Truxinsäure dagegen nicht direkt aus der *trans*-Zimtsäure, sondern erst nach Isomerisation zur *cis*-Zimtsäure, also in zwei miteinander gekuppelten Reaktionen.

Während beim Erhitzen der α -Truxill- und der β -Truxinsäure auf 300° nur *trans*-Zimtsäure als Depolymerisationsprodukt auftritt, gelangt man bei der Bestrahlung mit kurzwelligem U.-V.-Licht von der α -Truxillsäure wiederum zur *trans*-Zimtsäure, von der β -Truxinsäure aber zur *cis*-Zimtsäure, so daß also gerade auch durch diese Photodepolymerisationen die nahen genetischen Beziehungen dieser beiden Säurepaare erkannt worden sind. Aus dem Schema am Schlusse des II. Kapitels geht hervor, daß bei der Bestrahlung einer jeden monomeren oder dimeren Säure mit geeignetem Licht ein Gemisch aus allen vier Säuren entstehen kann. Diese photochemischen Geschehnisse hängen aufs engste zusammen mit der Lichtabsorption der vier beteiligten Säuren²⁶⁾.

Hiernach sind die Anschauungen A. W. K. de Jongs über die Bildungsvorgänge der α -Truxill- und β -Truxinsäure endgültig widerlegt. Dies gilt sowohl für seinen hinter der Versuchsreihe VIII zitierten Satz b, nach dem „das Entstehen von β -Truxinsäure nicht direkt aus der *allo*-Zimtsäure, sondern indirekt über die *trans*-Zimtsäure vor sich gehen“ soll²⁷⁾, — als auch für seine frühere Annahme, nach der 1 Mol. β -Truxinsäure nicht aus 2 Mol. *cis*-Zimtsäure, sondern aus 1 Mol. *trans*- und 1 Mol. *cis*-Zimtsäure aufgebaut werde. Diese Hypothese ist von unserer Seite aus nunmehr auf zwei²⁸⁾ experimentell verschiedenen Wegen entkräftet worden.

²⁶⁾ B. 52, 1027 [1919].

²⁷⁾ Es gilt natürlich auch für de Jongs Einwände, B. 56, 820 [1923], in denen sogar vermutet wird, daß die unter den Belichtungsprodukten der α -*trans*-Zimtsäure aufgefundene β -Truxinsäure schon in dem für den Versuch dienenden unbelichteten α -*trans*-Zimtsäure-Präparat als Verunreinigung vorhanden gewesen sein soll.

²⁸⁾ Über den ersten Weg s. Stobbe und Steinberger, B. 55, 2226, 2237 [1922].

Ob die beiden gleichschmelzenden α - und β -*trans*-Zimtsäuren wahre chemische Isomeren oder nur zwei Gattungen einer dimorphen *trans*-Zimtsäure sind, ist nach dem bis jetzt vorliegenden Beobachtungsmaterial, wie schon früher erörtert²⁹⁾, nicht zu entscheiden. Dies wird erst möglich sein, wenn wir die Konstanten ihrer Lösungen und Schmelzflüsse kennen, und wenn wir diese Säuren untersucht haben werden nach Methoden, die Curt Schönburg und ich³⁰⁾ mit Erfolg zur Erforschung der chemischen Isomerie der drei *cis*-Zimtsäuren (*allo*-Säure Schmp. 68°, *iso*-Säuren Schmp. 58° und 42°) benutzt haben.

Beschreibung der Versuche.

Die Trennung der in den Belichtungsprodukten enthaltenen *trans*- und *cis*-Zimtsäuren von den Truxill- und Truxinsäuren erfolgte in der Regel nach Stobbe und Steinberger³¹⁾ durch Extraktion mit Benzol im Soxhletschen Apparat. Lagen jedoch nur kleine Mengen von Photoprodukten vor, so wurden sie in Säckchen aus gehärtetem Filtrierpapier extrahiert. Diese Filtersäckchen hingen derart in kleinen Kölbchen, daß nicht das siedende Benzol mit ihrem Inhalt in Berührung kam, sondern nur die Benzol-Dämpfe und das vom Rückflußkühler ablaufende Benzol.

Die Trennung der *trans*- von der *cis*-Zimtsäure geschah durch Petroläther (Sdp. 30–40°), die der α -Truxill- von der β -Truxinsäure nach Stoermer und Foerster³²⁾ durch ein siedendes Benzol-Eisessig-Gemisch (20:3). Etwa vorhandenes Harz verblieb bei der *trans*-Zimtsäure, die durch siedendes Wasser herausgelöst wurde.

Da uns bei diesen photosynthetischen Versuchen zunächst nur daran gelegen sein konnte, festzustellen, ob Säuren vom Truxill- oder Truxinsäure-Typ entstanden, sind die etwa nebenher gebildeten stereoisomeren Truxill- oder Truxinsäuren (γ -, δ -, ϵ -Säuren) nicht besonders berücksichtigt. Ihre Anteile sind in den Prozentzahlen der beiden Polymeren (α - und β -Säuren) enthalten, ohne dadurch das Gesamtbild der Polymerisations- und Depolymerisations-Erscheinungen zu stören.

Die sieben Folioseiten füllenden analytischen Belege für die elf Versuchsreihen sind hier der Raumersparnis wegen nicht aufgenommen. Sie finden sich in der maschinenschriftlich abgefaßten Dissertation des Frl. Lehfeldt, Leipzig 1923, S. 79–85.

Anhang.

Hr. A. W. K. de Jong³³⁾ hält meine Einwände³⁴⁾ gegen seinen Prioritätsanspruch³⁵⁾ betreffend unsere gleichzeitig und unabhängig voneinander ausgeführten Studien über die „Photochemie der *allo*-Zimtsäure“ nicht für hinreichend. Er meint, ich hätte von seiner Publikation in den „Berichten der Koninkl. Akademie te Amsterdam“³⁶⁾ weit früher als durch das hierauf bezügliche Referat in dem „Chemischen Zentralblatt“³⁷⁾ Kenntnis nehmen können; es wären schon damals drei Exemplare der „Berichte der Koninkl. Akademie“ nach Leipzig gekommen.

²⁹⁾ B. 55, 2236 [1922]. ³⁰⁾ A. 402, 187 [1914]. ³¹⁾ B. 55, 2239 [1922].

³²⁾ B. 52, 1262 [1919]. ³³⁾ B. 56, 819 [1923]. ³⁴⁾ B. 55, 2225 [1922].

³⁵⁾ B. 55, 464 [1922]. ³⁶⁾ Koninkl. Akad. 20, I 55 vom 27. Mai 1911.

³⁷⁾ C. 1911, II 452 vom 16. August 1911.

Hierauf ist nach meinen Erkundigungen auf der hiesigen Universitäts-Bibliothek Folgendes zu erwidern. Der Band 20 der „Koninkl. Akademie“ ist in zwei Teilen erschienen. Teil I im Dezember 1911, Teil II im Juni 1912. Beide Teile sind in das „Zugangsverzeichnis der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Leipzig“ am 1. Oktober 1912 eingetragen und dann erst der Universitäts-Bibliothek überwiesen worden. Da ich nun also erst nach Beendigung der mit meinem Schüler Pogossianz ausgeführten Arbeiten (Sommer 1911), ferner auch erst nach der im gleichen Jahre erfolgten Einreichung seiner Dissertation bei der hiesigen Fakultät Einsicht in die de-Jongsche Publikation nehmen konnte, ist also auch die letzte Beanstandung des Hrn. de Jong (wiederum durch amtliche Daten) zurückgewiesen.

Aber ganz abgesehen davon hatte ich im Sommer 1911 keine Veranlassung, ganz besonders auf de-Jongsche Arbeiten in holländischen Zeitschriften zu fahnden, da sein früheres Arbeitsgebiet nicht das meinige streifte und ich von seinen photochemischen Studien nichts wußte. Die hier besprochene Publikation enthält meines Wissens de Jongs erste photochemische Mitteilung, während ich mich schon seit 1897, also 14 Jahre früher, mit der Photochemie der Verbindungen von Aryl-acrylsäure-Typ usw. beschäftigt habe. Ich werde hierin auch weiter fortfahren und in der aller-nächsten Zeit Arbeiten³⁸⁾ veröffentlichen über Zimtsäure-Derivate, über Oxy-zimtsäuren und deren Alkyl- bzw. Acyl-derivate, über die in letzter Zeit auch von de Jong³⁹⁾, allerdings in meist anderer Richtung, berichtet worden ist.

Leipzig, im August 1925.

Stobbe.

³⁸⁾ Auszüge aus den Dissertationen von Herbert Hohlfeld [1922] und Alice Lehfeldt [1923].

³⁹⁾ Koninkl. Akad. **31**, 263 [1922] (C. **1923**, III 842); R. **43**, 316 [1924] (C. **1924**, II 185).