**Bemerkungen zu der Abhandlung von J. Wislicenus:
„Zur geometrischen Constitution der Krotonsäuren
und ihrer Halogensubstitutionsprodukte“;**

von

Arthur Michael.

Im Bd. 248 der Annalen der Chemie hat J. Wislicenus auf meine Kritik seiner Abhandlung „Ueber die räumliche Anordnung u. s. w.“ geantwortet und zwar in einer Weise, welche meinerseits eine weitere Besprechung des Gegenstandes erforderlich macht.¹⁾

Auf Seite 345 wirft mir Wislicenus vor, ich habe durch ein Citat aus einer seiner Arbeiten den Anschein erweckt, meine eignen Meinungen Wislicenus zuzuschreiben.

Die betreffende Stelle aus meiner Kritik²⁾ lautet: „Be handelt man die durch Addition von Chlor zu fester Kroton säure entstehende $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure mit Alkalien, so entsteht neben der bei 66° schmelzenden Allo- α -Chlorkrotonsäure³⁾ wenig von der bei 97° schmelzenden α -Chlorkrotonsäure⁴⁾, die daher nach Wislicenus aus der weniger bevorzugten Configuration sich bilden muss.“

Es ist ersichtlich, dass das Citat allein auf die Bildung von α -Chlorkrotonsäure sich bezieht; hätte ich, wie dies Wislicenus⁵⁾ annimmt, erst am Ende der betreffenden Stelle Wislicenus citirt, so wäre der Einwurf berechtigt gewesen. Der Ausdruck „nach“ bezieht sich einzig auf die consequente Anwendung der Wislicenus'schen Hypothese auf die betreffende Reaction, und war wohl berechtigt, weil Wislicenus

¹⁾ Die Wislicenus'sche Abhandlung ist mir erst vor wenigen Tagen zu Gesicht gekommen, da ich seit längerer Zeit von meinem Laboratorium abwesend bin. Beim Schreiben dieser Bemerkungen hat mir ausser einem Separatabdruck der Wislicenus'schen Abhandlung und meiner früheren Kritik keine chemische Literatur zur Verfügung gestanden.

²⁾ Dies. Journ. [2] 38, 6.

³⁾ Michael u. Browne, Am. Chem. J. 9, 221 u. 281.

⁴⁾ Wislicenus, Ber. 1887, S. 1009.

⁵⁾ Ann. Chem. 248, 345.

die Anwendung seiner Hypothese auf diese Reaction besprochen hat, und von der Nothwendigkeit der Annahme einer Drehung bei einem ungesättigten Körper bei gewöhnlicher Temperatur und von Platzwechsel¹⁾ kein Wort geschrieben hat. Dass Wislicenus nun zur Erklärung der Bildung von α -Chlor-krotonsäure derartige Annahmen nöthig gefunden hat, zeigt, dass meine Einwendung berechtigt war.

Die Zersetzung der $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure bedarf übrigens einer weiteren Auseinandersetzung, da bei der Wislicenus'schen Darstellungsweise es eigentlich nicht die freie Säure sondern das Natriumsalz ist, welches zersetzt wird.²⁾ Von den drei möglichen Configurationen der Säure:

Erste Lage.

Zweite Lage.

Dritte Lage.

bemerkt Wislicenus³⁾: „Von diesen werden die „zweiten“ Lagen die für die freie Säure meist begünstigten sein, während die „dritten“ den Werth für die meisten Salze haben dürfte, ohne dass für die letzteren die „zweiten“ wirklich ungünstige Configuration darstellen.“⁴⁾ Es ist nun sehr befremdend, dass, trotzdem die dritte Lage für Salze die meist begünstigte sei, die Allo- α -Chlorkrotonsäure sich allein aus der weniger begünstigten Configuration bilden soll, und zwar mit grosser Leichtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur. Es scheint, als ob Hr. Wislicenus zur Erklärung dieser Erscheinung seine Hypothese erweitern müsse.

Bei der Besprechung der Reduction von Trichlorbuttersäure habe ich folgende Bemerkung gemacht⁵⁾: „Die α -Chlor-krotonsäure kann aber durch Reduction nur aus I oder II

¹⁾ Ann. Chem. 248, 296.

²⁾ Das. 248, 289.

³⁾ Das. 248, 287.

⁴⁾ Es wäre von Interesse, wenn Wislicenus sich über den Ausdruck „die meisten Salze“ erklären würde.

⁵⁾ Dies. Journ. [2] 38, 7.

entstehen, und von diesen ist jedenfalls die letztere die bevorzugte, da Methyl positiver ist, als Wasserstoff.¹⁾

Auf dieser Seite seiner Abhandlung versucht Wislicenus die Bildung von Brommethakrylsäure neben Allobrommethakrylsäure bei der Zersetzung von Mesadibrombrenzweinsäure zu erklären, und dabei ist er zu der Annahme gezwungen, dass „durch die überwiegende Verwandtschaft des Broms zum Methyl“ ein innermolekularer Platzwechsel veranlasst wird. Der Zweck des Citates war, zu zeigen, welche grosse Affinität Wislicenus dem Methyl zum Brom zumisst, umsomehr da es sich bei der betreffenden Reaction gar nicht handelt, wie Wislicenus früher und noch jetzt meint: „um die Concurrenz der Affinitäten eines Brom- und eines Wasserstoffatoms des einen Kohlenstoffsystems gegen eine Methyl- und ein Carboxylgruppe des anderen“²⁾, sondern es ist an der Stelle von Carboxyl COONa zu setzen. Wenn nun die „überwiegende Verwandtschaft des Broms zum Methyl“ Platzwechsel des Methyls mit COONa veranlasst, trotzdem dass „unter dem Einfluss der besonders starken (sic!) chemischen Anziehung zwischen Halogen und Metall die möglichste räumliche Annäherung der beiden Elemente“³⁾ schon eingetreten ist, so meine ich doch, dass das Citat wohl „von fern auf den fraglichen Fall anwendbar wäre.“⁴⁾ ⁵⁾

¹⁾ Vergl. Wislicenus, S. 66.

²⁾ Wislicenus, Ann. Chem. 248, 346.

³⁾ Wislicenus, S. 60.

⁴⁾ Wislicenus, Ann. Chem. 248, 346.

⁵⁾ Es ist schon darauf hingewiesen worden, dass Wislicenus (Ann. Chem. 248, 287) für die freie $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure die Configuration

als die meist begünstigte angiebt, während für das Salz die Configuration

Weiter, betreffend das Citat über die Bildung der Brommethakrylsäure, bemerkt Wislicenus¹⁾: „Von der Concurrenz zwischen den Verwandtschaften der Methylgruppe und des Wasserstoffatoms zu einem Halogenatome ist absolut keine Rede.“ Diese Bemerkung erweckt den Anschein, dass Wislicenus der Annahme, dass Methyl positiver als Wasserstoff sei, nicht zustimmt, und dass er gegen die Anwendung einer solchen Annahme bei seiner Hypothese protestirt²⁾; indessen kommt ein Beispiel sogar in derselben Abhandlung vor, wo Wislicenus ein solches Argument gebraucht. Auf S. 324 stellen Wislicenus und Langbein folgende Betrachtungen an. Durch Addition von Brom mit Isobrompropylen entsteht ein Tribrompropan, welches die Configurationen:

besitzen kann. „Von diesen ist 3 die meist begünstigte, aber auch mehr begünstigt als 1 ist 2, weil in letzterer das stark positive (sic!!) Methyl mit einem Bromatom correspondirt.“ Angesichts einer solchen bestimmten Annahme, wäre es sehr wünschenswerth, wenn Wislicenus die Gründe angeben würde, warum er als unwahrscheinlich bezeichnet, dass „die Summe der Affinitäten $\text{CH}_3 : \text{Cl} + \text{CO} . \text{OH} : \text{H}$ grösser sei als diejenige

„denselben Werth“ hat. Wislicenus bleibt nun die Erklärung schuldig, warum die Affinität von Brom zu Methyl ausreicht bei der Zersetzung von Mesadibromweinsäure, um Platzwechsel zwischen Methyl und COONa , wenn letzte Gruppe „in correspondirender Lage“ mit Brom ist, zu veranlassen, während man bei der Dichlorbuttersäure nur Carboxyl in COONa überzuführen hat, um nicht allein Methyl von Halogen zu entfernen, sondern Halogen mit COONa „in correspondirende Lage“ zu bringen.

¹⁾ Ann. Chem. 248, 346.

²⁾ Die betreffende Stelle ist die folgende: „behauptet nun Michael, dass die zweite die bevorzugtere sein müsse, da Methyl positiver ist als Wasserstoff.“ Ein auch hier angebrachtes Literatur-Citat soll wiederum den Schein erwecken, als hätte ich für diesen, oder wenigstens für einen analogen Fall mich solcher Argumente bedient.“

von $\text{CH}_3:\text{CO}.\text{OH} + \text{H}:\text{Cl}$.¹⁾ Ist dies etwa der Fall, weil dem Carboxyl eine grössere Affinität zu Methyl zukommen solle als Chlor? oder hat hier Wislicenus die räumliche Annäherung im Auge? Erst nachdem Wislicenus seine Ansichten bestimmter auseinandergelegt haben wird, ist eine weitere Kritik möglich.

Ueberraschend ist aber, am Ende der Betrachtungen über die Trichlorbuttersäure zu finden, dass Wislicenus die Entchlorung derselben für einen „so heftig und unter so beträchtlicher Wärmeentwicklung“²⁾ verlaufenden Vorgang hält, um in der Discussion über räumliche Atomlagerungen verwerthet zu werden, da Wislicenus und Langbein kurz vorher, bei der Reduction des Tribrompropans in der nämlichen Arbeit, schreiben: „Bei der eintretenden heftigen Reaction“³⁾ und nun die Resultate dieser „heftigen Reaction“ als eine Bestätigung der Wislicenus'schen Ansichten über räumliche Atomlagerungen verwerthen.

Wislicenus⁴⁾ protestirt ferner gegen die von mir als meist begünstigt angenommene Configuration der α -Dibrombuttersäure.⁵⁾ Es soll sich hier, wie bei der Trichlorbuttersäure darum handeln, ob Methyl in „correspondirender Lage“ mit Halogen oder mit Carboxyl steht; indessen ist der eigentliche Sachverhalt ganz anders, da die α -Bromkrotonsäure wenigstens zum grössten Theil nicht aus der freien Säure, sondern aus dem Natriumsalz entsteht. Die möglichen Configurationen dieses Salzes sind die folgenden:

¹⁾ Ann. Chem. 248, 346.

²⁾ Das. 248, 346.

³⁾ Das. 248, 325.

⁴⁾ Das. 248, 351.

⁵⁾ Betreffend der meist begünstigten Configuration findet sich in meiner Kritik (Fussnote S. 10) folgende Bemerkung: „Wenn man hierüber in Zweifel ist, so braucht man nur S. 62 u. 66 der Wislicenus'schen Abhandlung nachzuschlagen, um herauszufinden, dass die starke Verwandtschaft von Methyl zu Brom sogar Platzwechsel veranlassen kann.“ Beim Schreiben dieser Zeilen habe ich einen Schreibfehler begangen, welchen Wislicenus als „positiv falsch“ bezeichnet. Auf S. 62 ist allerdings nicht die Rede von Platzwechsel, sondern Wislicenus bespricht die Zersetzbarkeit des $\alpha\beta$ -dibrombuttersauren Natriums, und giebt an, dass „wegen der stark positiven (sic!) Natur der Methylgruppe und Wirkung auf das α -ständige Bromatom“ eine Concurrenz stattfindet zwischen Methyl und COONa .

Da man nun weiss, welche Verwandtschaft Brom zu dem „stark positiven Methyl“ hat und da ferner in I räumlich das Metall dem „positiven Methyl“ „in ganz besonderer Nähe“ sein müsste, so nehme ich nicht Anstand zu behaupten, dass, nach den bisherigen Aeusserungen des Hrn. Wislicenus zu urtheilen, die Configuration II die begünstigste sei. Ich meine daher, dass der daraus entstehenden, bei 106° schmelzenden Bromkrotonsäure die Configuration

zukommen muss und dieselbe demnach nach der Wislicenus'schen Hypothese identisch mit der bei 92° schmelzenden Allo- α -Bromkrotonsäure sein sollte.

Es ist von Interesse, noch ein Beispiel anzuführen über die Verwandtschaft von Methyl zu einer negativen Gruppe. Auf S. 340 bespricht Wislicenus die Ueberführung von Allokrotonsäure in Krotonsäure vermittelt Salzsäure, und behauptet, dass von den Configurationen:

die mit I bezeichnete „in Folge der grösseren Affinitäten zwischen dem negativen Carboxyl und positiven Methyl“ in II, als die meist bevorzugte Configuration, übergeht. Es ist diese Meinung Wislicenus' besonders von Wichtigkeit, da man aus den Salzen der β -Halogenbuttersäuren durch Behandeln mit Basen die feste Krotonsäure erhalten kann. Die Configurationen des Natriumsalzes sind:

Die Gründe, welche Wislicenus für die meist bevorzugte Configuration der freien Säure hervorhebt und der Umstand, dass in II das „stark positive Methyl“ dem Natrium „in ganz besonderer Nähe“ sein müsste, scheinen mir zu zeigen, dass die mit I bezeichnete Configuration des Salzes die meist bevorzugte sein solle, und es sollte daher bei dieser Reaction die Allokroton- und nicht, wie in der That geschieht, die Krotensäure sich bilden.

Ich möchte an dieser Stelle die Wislicenus'sche Annahme¹⁾ zur Erklärung der Bildung von α -Chlorkrotensäure bei der Zersetzung von $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure kurz besprechen. Nach Wislicenus findet im Moment der Salzsäureabspaltung eine Drehung statt, darauf erfolgt ein Platzwechsel und nun eine Vereinigung der „correspondirenden freien Werthigkeiten“:

Eine derartige Erklärung ist unter allen Umständen schwierig zu begreifen, insbesondere da sie schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden muss. Befremdend erscheint es, dass I sich überhaupt drehen soll, da die „correspondirenden freien Werthigkeiten“ solches Streben zeigen, sich zu sättigen und umso mehr in eine Configuration, wie II darstellt, überzugehen. Wislicenus erwähnt nicht einen Grund, welcher einen derartigen Umtausch noch einigermaßen begreifen liesse. Nach Wislicenus ist „die Summe der Affinitäten von $\text{CH}_3:\text{Cl} + \text{CO.OH}:\text{H}$ “ geringer als diejenige von „ $\text{CH}_3:\text{CO.OH} + \text{H}:\text{Cl}$ “,

¹⁾ Ann. Chem. 248, 296.

daher der Grund aller dieser abnormen Erscheinungen in dem Streben, in eine mehr begünstigte Configuration überzugehen. Diese Erklärung reicht aber deshalb nicht aus, weil es sich nicht um die freie Säure, sondern um das Salz derselben handelt, und daher das Endresultat die weniger begünstigte Configuration wäre. Aus diesem Grunde ist die Drehung von I zu II wiederum höchst befremdend, weil dabei Methyl von Chlor entfernt wird, um mit COONa in „correspondirende Lage zu treten.“ Wislicenus bemerkt, scheinbar um die Verständlichkeit seiner Annahmen zu erleichtern: „Dass solche Umlagerungen ganz besonders leicht in den Momenten werden stattfinden können, in welchen bei Abspaltung einzelner Bestandtheile der Moleküle durch von aussen her stattfindende Affinitätswirkungen gewisse Werthigkeiten der Kohlenstoffatome frei werden, bedarf keiner besonderen Beweisführung.“¹⁾ Ich meine aber, dass eine solche Beweisführung sehr erwünscht wäre, und fordere Hrn. Wislicenus auf, im Interesse der Wissenschaft sich bestimmter hierüber auszusprechen.

Warum macht nun Wislicenus alle diese weit hergeholten Annahmen? Um die wahrscheinliche Annahme zu umgehen, dass aus dem chlorbuttersauren Natrium, dessen meist begünstigte Configuration nach seinen eignen Angaben

ist, bei der Behandlung mit Natronlauge nicht Salzsäure sich abspalten solle, denn sonst wäre die α -Chlorkrotonsäure eigentlich eine β -Chlorkrotonsäure. Allerdings tritt aus Halogensäuren der β -Wasserstoff schwieriger aus, als der α -Wasserstoff, aber bei manchen mehrfach halogenirten Säuren findet eine solche Reaction mit grosser Leichtigkeit statt. So giebt z. B. $\text{CH}_3\text{—CHBr—CBr}_2\text{—COOH}$, mit alkoholischem Kali behandelt, schon in der Kälte $\text{CH}_3\text{—CHBr—CBr—COOH}$. Die Erfahrung hat weiter gezeigt, dass, je höher die Temperatur, desto leichter der Halogenwasserstoff abgespalten wird in

¹⁾ Ann. Chem. 248, 297.

Fällen, wo β -Wasserstoff sich ausscheidet. In schönster Uebereinstimmung hiermit findet nun Wislicenus, dass die Menge der gebildeten α -Chlorkrotonsäure mit der Temperatur zunimmt. In Anbetracht der vorliegenden Verhältnisse muss ich nun meine frühere Meinung auf das Entschiedenste aufrecht erhalten, dass nach der consequenten Anwendung der Wislicenus'schen Hypothese entweder der bei 97° schmelzenden

α -Chlorkrotonsäure die Configuration
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{Cl} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$$
 zu-

kommen sollte, oder dass nach der Wislicenus'schen Hypothese die β -Chlorallokrotonsäure als Nebenprodukt sich hätte bilden sollen.

Auf S. 347 findet sich folgende Stelle: „Ganz erstaunlich, und ein schlagendes Beispiel dafür, wie wenig A. Michael in den Geist meiner Hypothese eingedrungen ist, oder wie leichtfertig er mit den Thatsachen umgeht, ist sein vierter Einwand gegen mich.“

Der einzige Grund dieser Bemerkungen ist, weil ich die freie Acetessigsäure in Betracht zog, während die Reaction zum Theil auf ein Salz derselben, den Aethyläther sich bezieht. Ich bemerke nur, dass, wie ich oben und früher gezeigt habe, Wislicenus in mehreren Fällen übersehen hat, dass das Salz anstatt der freien Säure an der Reaction theilnimmt, und zwar wo es von grösserer Bedeutung ist, als bei der nun zu besprechenden Reaction.

Wislicenus erklärt nun, dass die meist bevorzugte Configuration der β - β -Dichlorbuttersäure durch

dargestellt wird, während für ihren Aethyläther die Configuration

denselben Werth hat, wegen „der grossen Affinität und der räumlichen Annäherung des Aethyls an die mit dem β -Kohlenstoffatome der Säure verbundenen Atome.“¹⁾ Es werden zuerst die Affinitäten in Betracht gezogen. Wenn Wislicenus bei den möglichen Configurationen jenes Aethers nur die Verwandtschaft von Aethyl im Carbäthoxyl in Betracht zieht, so ist dies eine willkürliche Annahme, da Carbäthoxyl bekanntlich ziemlich stark negativ ist, und es als Gruppe mit Chlor in „correspondirender Lage“ steht. Ferner, wenn nach Wislicenus es unwahrscheinlich ist, dass die „Summe der Affinitäten $\text{CH}_3 : \text{Cl} + \text{COOH} : \text{H}$ grösser sei als $\text{CH}_3 : \text{COOH} + \text{H} : \text{Cl}$ “, so ist wohl anzunehmen, dass die Summe der Affinitäten $\text{H} : \text{Cl} + \text{CH}_3 : \text{COOC}_2\text{H}_5$ grösser ist als $\text{CH}_3 : \text{H} + \text{Cl} : \text{COOC}_2\text{H}_5$, insbesondere da in der ersten positive und negative Radicale in „correspondirender Lage“ zu einander stehen, während in der letzteren ein positives mit einem positiven und ein negatives mit einem negativen Radical in derselben Beziehung stehen. Uebrigens übersieht Wislicenus den Einfluss von Sauerstoff auf die Natur des Aethyls im Carbäthoxyl, wenn er dem Chlor eine sehr grosse Affinität zu diesem Aethyl zuschreibt. Wie die Verwandtschaft von Chlor zu Aethyl durch sauerstoffhaltige Radicale vermindert wird, ergibt sich z. B. beim Vergleich des Verhaltens von Aethylchlorid und von Monochloräthylacetat gegen Wasser, indem bekanntlich letztere Verbindung schon beim Zusammenbringen mit demselben bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt wird. In Betreff nun der räumlichen Annäherung des Aethyls glaube ich, dass Wislicenus derselben eine zu grosse Wichtigkeit zuschreibt, denn sonst sollte das Chlor im Monochloräthylacetat keine solche Reactionsfähigkeit zeigen. Ich muss daher, trotz der „vorsichtigen und richtigen Betrachtung“ von Wislicenus als sehr unwahrscheinlich bezeichnen, dass die Affinität von Chlor zu dem negativen Carbäthoxyl den Einfluss von dem „stark positiven Methyl“ und Wasserstoff in „correspondirender Lage“ aufheben sollte.²⁾

¹⁾ Ann. Chem. 248, 348.

²⁾ Nach Wislicenus soll der β -Chlorisokrotonsäureäthyläther den Hauptbestandtheil der bei der Einwirkung von PCl_5 auf Acetessigäther

Ueber die Bildung von Tetrolsäure aus β -Chlorkrotonsäuren hat Wislicenus meine Bemerkungen missverstanden und mir eine Auffassung dieser Reaction zugeschrieben, welche mir ganz fremd ist. Die betreffende Stelle lautet: „Erhitzt man die beiden β -Chlorkrotonsäuren mit Alkalien, so geht die β -Chlorkrotonsäure leichter in Tetrolsäure über, als die Chlorallokrotonsäure. Nach Wislicenus wird diese Thatsache durch seine Hypothese erklärt, da die Configuration der ersten Säure eine günstigere für die Salzsäureabspaltung ist. Es ist dies nicht abzuweisen, aber, warum zersetzt sich die β -Chlorallokrotonsäure schon bei 30° – 40° höher quantitativ in die Tetrolsäure? Beim Zusammentreffen der Säure mit Alkalien muss sich zuerst das Salz bilden, und nach Wislicenus zeigt das Chlor eine solche Verwandtschaft zu Natrium, dass dadurch die möglichste räumliche Annäherung dieser Atome bewirkt wird. Es scheint mir sehr überraschend, dass eine Temperaturzunahme von nur wenigen Graden nicht allein diese möglichste räumliche Annäherung aufhebt, obwohl offenbar die Verwandtschaft des Chlors zum Natrium bei höherer Temperatur zunehmen sollte, sondern noch dazu einen Platzwechsel von Chlor und Methyl bewirkt; denn ohne eine solche Annahme ist die Bildung von Tetrolsäure aus der β -Chlorallokrotonsäure nach den Ansichten von van't Hoff-Wislicenus geradezu unmöglich.“¹⁾ Unbegreiflich ist es mir, wie Wislicenus der oben angeführten Betrachtung folgende Deutung geben konnte²⁾: „Nach Michael's Meinung muss ich mir den Vorgang nämlich so denken, dass das Chloratom der β -Chlorkrotonsäuren mit demjenigen Metallatom, welches in dem Salze vorhanden ist, also nach dem Schema:

austrete und zunächst, was noch nie beobachtet wurde, freie Tetrolsäure bilde.“ Wislicenus giebt nun folgende Erklärung:

entstehenden Chlorkrotonsäureäther bilden; indessen, wenn ich mich recht erinnere, giebt Kahlbaum an, der dieses Gemisch für die Tetrolsäuredarstellung empfiehlt, dass der β -Chlorkrotonsäureäther den Hauptbestandtheil ausmacht.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 9.

²⁾ Ann. Chem. 248, 350.

„Nun bin ich von jeher überzeugt gewesen, dass der Verlauf folgender Gleichung entspricht:

Wislicenus mag von jeher überzeugt gewesen sein, dass dies der Vorgang bei der Salzsäureabspaltung sei, aber trotzdem kennt er so wenig wie irgend ein anderer Chemiker den wirklichen Verlauf dieser Reaction. Wäre die Wislicenus'sche Ueberzeugung richtig, so sollte bei der Einwirkung von Wasser und Alkalien auf Halogenderivate höchstens eine Verschiedenheit in der Leichtigkeit der Entstehung der nämlichen Produkte, zu Gunsten von Alkalien, zu finden sein; dass dies nicht der Fall ist, bedarf wohl nicht weiter erörtert zu werden. Wenn ich nur von einer Salzsäureabspaltung schrieb, so geschah es, weil mir wohl bewusst war, dass über den eigentlichen inneren Verlauf der Reaction zur Zeit nichts bekannt ist.

Vor Kurzem haben H. Pendleton und ich¹⁾ ein ganz kurzes Resumé einer Arbeit über alloisomerische Verhältnisse in der Krotonsäurereihe veröffentlicht, worin wir die bemerkenswerthe Beobachtung mittheilten, dass die Allo- α -Bromkrotonsäure bei der Reduction nicht die Allokroton-, sondern die feste Krotonsäure liefert. Bei der Behandlung von Allo- α -Chlorkrotonsäure auf ähnliche Weise bemerkten wir, dass stets neben fester Krotonsäure mehr oder weniger einer sauren Flüssigkeit entstand, die ich weiter zu untersuchen beabsichtigte, was ich aber, wegen längerer Abwesenheit, bisher nicht ausführen konnte. Es wurden daher diese unvollständigen Versuche in dem Resumé nicht erwähnt, aber in der Kritik der Wislicenus'schen Hypothese habe ich hervorgehoben, dass auch die feste Krotonsäure bei der Reduction der Allo- α -Chlorkrotonsäure gebildet wird; auf die daneben entstehende Flüssigkeit wurde nicht verwiesen, da sie noch nicht untersucht worden war. Wislicenus hat die Re-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 1.

duction von Allo- α -Chlorkrotonsäure ausgeführt und behauptet, es entstehe dabei allein die Allokrotonsäure. Wislicenus destillirt das Reductionsprodukt und erhält dabei viel Allokrotonsäure neben Krotonsäure, und macht nun die Annahme, dass diese letztere sich bei der Destillation gebildet habe.¹⁾

Wie weist nun Wislicenus nach, dass das ursprüngliche Reductionsprodukt nicht vor der Destillation feste Krotonsäure enthielt? Ueber die Bedingungen unserer Reductionsversuche ist zur Zeit nichts veröffentlicht worden, und Wislicenus betont nachdrücklich, dass dies in Bezug auf das Endresultat bei der analogen Allobromkrotonsäure von Bedeutung ist. In Anbetracht der vorliegenden Verhältnisse überlasse ich es gern dem Urtheil des Lesers, ob solche Bemerkungen, wie die folgenden, gerechtfertigt sind: „Hätte nur Michael anstatt einfach anzunehmen, die α -Chlorisokrotonsäure werde durch Natriumamalgam ebenfalls in feste Krotonsäure übergeführt, den Versuch wirklich ausgeführt, er würde obigen Satz nicht geschrieben haben.“²⁾

Wislicenus hat auch die Reduction der Allo- α -Bromkrotonsäure wiederholt, und dabei bemerkt, dass, wenn man in saurer Lösung reducirt, auch etwas Allokrotonsäure neben der Krotonsäure entsteht. Bei den Versuchen von Pendleton und mir entstand allein die feste Krotonsäure, und die ferneren Beobachtungen von Wislicenus sind ebenso wenig wie die unsrigen in Uebereinstimmung mit der van't Hoff'schen Hypothese zu bringen.

In Betreff der Umwandlung von Allo- α -Halogenkrotonsäuren bemerkt Wislicenus³⁾, „Auf S. 12 bis 14 endlich weist Michael darauf hin, dass zwar die Umwandlung der α -Halogen-Iso- oder „Allo“-Krotonsäuren beim Erhitzen im Allgemeinen meiner Hypothese entspreche.“ Ich habe niemals ein derartiges Geständniss gemacht, sondern auf den citirten Seiten wird nur bemerkt, dass dem Verständniss dieser Uebergänge nicht die Schwierigkeit entgegensteht wie bei der Ueberführung der β -Chlorkrotonsäure, und auf S. 12 ist der Uebergang als befremdend beschrieben. Ich meine, dass der quantitative Uebergang von den Allo- α -Halogenkrotonsäuren beim

¹⁾ Ann. Chem. 248, 290. ²⁾ Das. 248, 352. ³⁾ Das. 248, 353.

Erhitzen in die α -Halogensäuren direct im Widerspruch mit der Wislicenus'schen Hypothese steht, von welchem Gesichtspunkte man ihn auch betrachtet.¹⁾

Endlich bemerkt Wislicenus²⁾: „In ähnlicher Weise, wie die aus dem Verhalten der Krotensäurederivate entnommenen Einwendungen, lassen sich auch die übrigen Ausführungen der Michael'schen Kritik als hinfällig, entweder auf missverständener Anwendung der von mir entwickelten Gesichtspunkte, oder auch unrichtiger Interpretation der Thatsachen beruhend, abweisen.“ Trotz dieser Versicherung findet sich sogar auf der nämlichen Seite das Bekenntniss, dass die vom Boden seiner Hypothese entwickelten Isomerieverhältnisse der Zimmtsäurereihe nun unwahrscheinlich seien. Da seit der Veröffentlichung meiner Kritik keine neuen Thatsachen hierüber zu Tage gekommen sind, so darf man wohl dieses Zugeständniss von Wislicenus meinen „Einwendungen“ zuschreiben. Es scheint fast, als ob der Ausdruck Wislicenus' „die übrigen Ausführungen“ nicht ohne Weiteres anzunehmen sei. Weiter bemerkt Wislicenus³⁾: „Ihre Naturgeschichte wird sich wahr-

¹⁾ Da Wislicenus nun auch über die Einwirkung der Wärme auf alloisomerischen Verbindungen (siehe Michael und Pendleton, dies. Journ. [2] 33, 5) zu arbeiten angefangen hat, so möchte ich hier kurz über einige Versuche, die ich schon vor einem Jahre angestellt habe, berichten. Ich ging von dem Gedanken aus, dass alloisomerische Körper durch Erhitzen innerhalb gewisser Temperaturgrenzen sich gegenseitig in einander überführen lassen. Trotz mehrfacher Abänderung der Versuche gelang es mir nicht, die α -Brom- oder Chlorkrotensäuren in die entsprechenden Allosäuren zurückzuführen, ebenso wenig gelang es, die β -Chlorallokrotensäure in die β -Chlorkrotensäure zu verwandeln. Es muss aber bemerkt werden, dass ich bei diesen unvollständig gebliebenen Versuchen mich lediglich auf Schmelzpunktsbestimmungen beschränkt habe, daher vielleicht kleine Mengen der veränderten Säure mir entgingen. Von grösserem Interesse aber ist das Verhalten von fester Krotensäure in zugeschmolzenen Röhren, einer Temperatur von 240° – 260° ausgesetzt. Die Röhren öffnen sich unter Druck und man kann eine, beim gewöhnlichen Druck sich zersetzende, im luftleeren Raum gegen 160° siedende Säure herausfractioniren, die bei der Analyse annähernd den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Krotensäure zeigt (C = 56,25, H = 6,41, Krotensäure: C = 55,81, H = 6,97). Da aber die Verbindung beim Destilliren selbst im luftleeren Raume sich etwas zersetzt, so bedarf sie einer weiteren Reinigung. Ich möchte die Untersuchung dieses Körpers mir vorbehalten.

²⁾ Ann. Chem. 248, 354.

³⁾ Das. S. 354.

scheinlich ganz eng an diejenige der Krotonsäure anschliessen.“ Wislicenus ist nun endlich zu derselben Erkenntniss gelangt, zu der ich schon vor mehr als zwei Jahren gelangt war. Ich habe zur Zeit in meiner Mittheilung über Alloisomerie in der Zimmtsäurereihe nachdrücklich betont, dass in der Krotonsäurereihe die nämlichen Isomerieverhältnisse stattfinden werden, und habe in späteren Arbeiten den Beweis dafür beigebracht.

Noch einige Worte über „die Geheimnisse der Alloisomerie.“ Als ich meinen Aufsatz über Isomerie in der Fettreihe veröffentlichte, waren, wenigstens nach der Literatur und nach Büchern zu urtheilen, die Isomerieverhältnisse der Zimmt- und Krotonsäurereihe gänzlich verkannt. Van't Hoff hat zwar in seiner bekannten Broschüre auf die richtigen Verhältnisse zum Theil hingewiesen, gab aber keinen experimentalen Beitrag zur Frage, und leider liessen sich die Deutungen der schon bekannten Thatsachen derartig drehen, dass sie sich durch Structurformeln ausdrücken liessen, allerdings hat man dabei Annahmen gemacht, die man jetzt als sehr gezwungen erkennt. Die Thatsachen, die von mir und meinen Mitarbeitern aufgefunden worden, konnten glücklicher Weise nicht verdreht werden, und durch sie sind zum ersten Male die Isomerieverhältnisse dieser wichtigen Körperclassen auf einen wissenschaftlichen Boden gebracht worden. Wenn nun Hr. Wislicenus Versuche mit Chlor anstellen wollte, die ich schon mit Brom gemacht und richtig interpretirt habe, so hat dies für mich keine grosse Bedeutung, obwohl es nicht gebräuchlich ist; wichtiger aber ist, dass Wislicenus nicht anerkennen will¹⁾, dass die richtige Deutung solcher Versuche schon vor dem Erscheinen seiner Hypothese erkannt war. Der Ausdruck Alloisomerie wurde hauptsächlich aus drei Gründen vorgeschlagen; erstens weil dadurch die Natur der Isomerie gekennzeichnet wird und sogleich mit dem Namen gewisse charakteristische Eigenschaften verbunden werden, zweitens, weil dem

¹⁾ Trotz der Versicherung Wislicenus', dass er mir gern die Priorität für meine Entdeckungen lassen wolle, heisst es in derselben Arbeit (dass. S. 319) in Betreff der Constitution der Allo- α -Bromkrotonsäure: „von welcher Wislicenus bereits die eine als Bromisokrotonsäure angesprochen hat.“

üblichen Ausdruck „Iso“ mehrere chemische Bedeutungen zukommen, die leider schon eine grosse Confusion in der chemischen Nomenclatur veranlassten, und zuletzt, um die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese für die organische Chemie überaus wichtige Erscheinung zu lenken. Hr. Wislicenus hat ganz Recht, die Erscheinung, die ich Alloisomerie genannt habe, birgt noch viele Geheimnisse, und eins von diesen war die Reduction von Allo- α -Krotonsäure zur Krotonsäure. Es wird die Zukunft entscheiden, welcher von uns den wissenschaftlichen Weg zur Erkennung derselben eingeschlagen hat.

Die übrigen persönlichen Bemerkungen in der Wislicenus'schen Antikritik bedürfen keiner Erwiderung, da sie lediglich Vermuthungen des Hrn. Wislicenus sind.

Cairo, im Mai 1889.

Fluorverbindungen des Vanadiums und seiner nächsten Analoga;

von

Emil Petersen.

I.

Nachdem Roscoe¹⁾ die wahre Constitution der Vanadiumverbindungen dargelegt hatte, sind die Vanadate mehrmals Gegenstand der Untersuchung gewesen. Doch ist ausser den bekannten Isomorphien, die zu dieser Entdeckung führten, nur in ganz einzelnen Fällen Isomorphismus zwischen Vanadaten und Phosphaten aufgefunden worden.²⁾ Es bleibt immerhin ein bedeutender Unterschied zwischen den Orthophosphaten und den unbeständigen Orthovanadaten, von welchen noch keine sauren Salze dargestellt worden sind. Und was die niedrigen Oxydationsstufen betrifft, so bestehen noch gar keine Analogien mit der Phosphor-Arsengruppe.

¹⁾ Ann. Chem. Suppl. 6, 7 u. 8.

²⁾ Ditte, Compt. rend. 96, 575, 846, 1226; Baker, Chem. Soc. 47, 353; Hall, das. 51, 94.