Herrn Michael zur Erwiderung;

von

C. Liebermann.

In Bd. 52 dieses Journals hat A. Michael in mehreren Abhandlungen über Alloisomerie 20 Regeln aufgestellt, welche die Gesetzmässigkeiten zusammenfassen sollen, die in dieser Verbindungsgruppe herrschen. Mit einigen meiner Beobachtungen, die sich seinen Regeln nicht ganz unterordnen wollen, findet er sich dabei in folgender Fussnote ab:

1. „Nach Liebermann und Scholz (Ber. 25, 950) wird die höher schmelzende β -Bromzimmtsäure durch Reduction in Allozimmtsäure verwandelt, wonach man sie als eine maleinoide Säure ansehen könnte. Ich bin trotzdem der Meinung, dass wir eigentlich erst in den Anfängen unserer Kenntniss der alloisomerischen Verhältnisse in der Zimmtsäurereihe stehen und dass man vor der Hand die bei 159° schmelzende Bromzimmtsäure als eine fumaroide Modification ansehen sollte. — 2. Liebermann und Scholz (Ber. 25, 951) haben die bei 132° schmelzende β -Bromzimmtsäure nicht auffinden können und Liebermann (Ber. 28, 135) glaubt, dass man diese Säure von der Liste bekannter Verbindungen streichen sollte. Ich sehe keinen Grund dafür, mir scheint es viel eher, dass diese Chemiker entweder nicht der von Browne und mir angegebenen Vorschrift genau gefolgt sind, oder dass sie in einem Irrthum befangen sind. — 3. Als neu beschreibt Liebermann (Ber. 27, 135) die Reduction von α -Bromzimmtsäure zu Zimmtsäure, obwohl diese Thatsache schon längst (Michael, dies. Journ. [2] 35, 357) beschrieben worden ist. — 4. Was die Liebermann'schen Configurationen der Zimmtderivate betrifft, so bedürfen seine Annahmen keiner Discussion, denn jedermann der die betreffenden Isomerieverhältnisse kennt, wird ersehen, dass dieselben unbegründet sind.“

Die einzelnen Sätze habe ich numerirt, um sie im Folgenden kurz zu beantworten.

ad 1. Auf die „Meinung“ des Hrn. Michael scheint es mir hier doch wenig anzukommen. Wenn Hr. Michael, wie er es thut, die Allozimmtsäure als maleinoide Form anerkennt, so giebt es, meiner Ansicht nach, doch kein schlagenderes Verfahren, diese Zugehörigkeit der „ β -Bromzimmtsäure“ (Phenylpropioisäurehydrobromid vom Schmelzp. 159°) zur Allozimmtsäure zu beweisen, als ihre von mir und Scholz ausgeführte nahezu glatte Resubstitution zu Allozimmtsäure, zumal eine Umwandlung von etwa zuerst entstandener Zimmtsäure in

Allozimmtsäure bisher nie beobachtet worden ist. Solange also meine Versuche nicht als unrichtig widerlegt sind, haben für mich, diesem starken Beweise gegenüber, Michael's entgegenstehende Regeln keine Bedeutung.

ad 2. Erlenmeyer giebt neuerdings (Ann. Chem. 287, 20) an, auch die zweite β -Bromzimmtsäure Michael's, vom Schmelzp. 134° , erhalten zu haben. Aus der Abhandlung ist nicht ersichtlich, ob die Säure auch analysirt worden ist. Was Scholz und ich seiner Zeit von niedriger schmelzender Säure erhalten hatten, war nie ganz reine Substanz und konnte daher leicht im Schmelzpunkt herabgedrückt sein. Mein Widerspruch gegen die Existenz der zweiten Säure Michael's war übrigens kein absoluter, wie die Worte „wohl vorläufig . . . zu streichen“ genugsam zeigen.

ad 3. Herr Michael wundert sich, dass ich ohne einen früheren Versuch von ihm zu citiren, die Reduction der α -Bromzimmtsäure (zu Zimmtsäure) von Neuem ausgeführt habe. Für mich konnte aber Michael's Versuch deshalb nicht besonders massgebend sein, weil Michael bei dem gleichzeitigen Versuch mit Allo- α -bromzimmtsäure, der ihm bei sorgfältigerer Ausführung die damals noch unbekannte Allozimmtsäure hätte in die Hände spielen müssen, nichts weiter gefunden hatte, als dass die aus beiden Verbindungen durch Resubstitution entstehenden bromfreien Säuren kleine Verschiedenheiten zeigten, nach denen man „nicht bestimmt aussprechen konnte, dass isomere Säuren vorlagen.“ Michael beobachtete lediglich kleine Unterschiede im Glanz und Habitus der Krystalle; während, wie ich später zeigte, Zimmtsäure und Allozimmtsäure in allen Löslichkeitsverhältnissen, im Schmelzpunkt u. A. total von einander verschieden sind. Daher musste ich mich durch einen neuen Versuch überzeugen, dass die bei 131° schmelzende α -Bromzimmtsäure bei der Reduction lediglich Zimmtsäure gäbe.

ad 4. Diese Bemerkung Michael's ist mir nur deshalb interessant, weil ihm dabei das kleine Unglück zugestossen ist zu übersehen, dass er die meisten der „Konfigurationen“, welche ich für die Zimmtsäuren und deren Derivate aufgestellt habe, als die seiner Meinung nach richtigen, in seine tabellarische Uebersicht (S. 349—350) aufgenommen hat.