

Das Hydroxylamin-derivat ist ölig. Dasselbe ist nicht näher untersucht worden, da Piutti¹⁾ dasselbe dargestellt und durch Reduction in inactive Asparaginsäure übergeführt hat.

Salpetrige Säure giebt ein in der Kälte krystallisirendes Isonitrosoderivat.

Versuche, die Methylgruppe durch Jodmethyl und Natrium oder Natriumäthylat in den Oxalessigester einzuführen, sind bisher von geringem Erfolge begleitet gewesen. Die stärker saure Natur des Oxalessigesters und die Unbeständigkeit desselben gegen Natriumäthylat erschweren hier die Durchführung der Reaction, die beim Acetessigester und verwandten Körpern so leicht gelingt. In der folgenden Mittheilung ist die Darstellung des Methyloxalessigesters auf anderem Wege beschrieben.

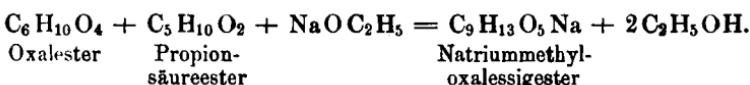
700. Wilhelm Wislicenus und Eduard Arnold: Ueber den Methyloxalessigester.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. December.)

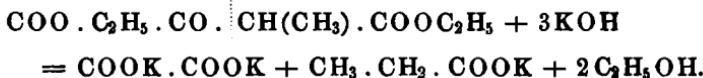
In derselben Weise, wie von dem Einen von uns aus Oxalsäure- und Essigsäureester der Oxalessigester gewonnen wurde, vereinigen sich auch andere Fettsäureester mit dem Oxalester, Homologe des Oxalessigesters bildend. So entsteht der Methyloxalessigester nach folgender Gleichung:



Die Synthese lässt sich sowohl mit Natrium als auch mit Natriumäthylat ausführen, doch ist in dem vorliegenden Falle das letztere vorzuziehen. Man verfährt am besten so, dass man, wie in der vorstehenden Mittheilung beschrieben ist, alkoholfreies Natriumäthylat mit Aether und Oxalester in dem von der Gleichung geforderten Mengenverhältnisse zusammenbringt und einen kleinen Ueberschuss von Propionsäureester hinzufügt. Nach mehrstündigem Erwärmen krystallisiert die reine Natriumverbindung zu etwa 40—50 pCt. der Theorie aus. Aus derselben erhält man durch verdünnte Säuren den

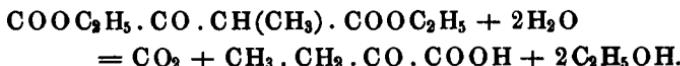
¹⁾ Rendi conti della R. Accademia dei Lincei 1887, 300.

freien Methyloxalessigester $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ als farbloses Öl, welches unter einem Druck von 23 mm bei $137-138^\circ$ siedet. Er ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Alkali. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge zerfällt er in Oxalsäure und Propionsäure nach der Gleichung:



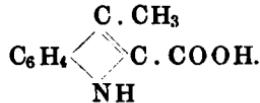
Erstere wurde durch ihr Kalksalz, letztere durch das Silbersalz nachgewiesen. In anderem Sinne erfolgt die Spaltung, wenn man den Ester mit verdünnter wässriger Schwefelsäure kocht.

Unter Entwicklung von Kohlensäure entsteht Propionylameisensäure:

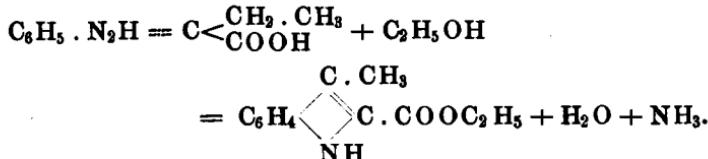


Letztere wurde der wässrigen Lösung mit Aether entzogen und durch Destillation gereinigt. Siedepunkt ($78-81^\circ$ bei 23 mm Druck), Silbersalz und Analyse ergaben die Identität mit der von Claisen und Moritz¹⁾ aus dem Propionylcyanid dargestellten Säure.

Das Phenylhydrazinderivat der Säure, durch Versetzen der wässrigen Lösung mit salzaurem Phenylhydrazin dargestellt, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt $144-145^\circ$. Es besitzt die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$. Merkwürdig leicht geht dieses Product in ein Indolderivat über. Erwärmst man nämlich eine Lösung desselben in alkoholischer Schwefelsäure und fällt die erkalte Flüssigkeit mit Wasser, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, welcher der Aethylester der Skatolcarbonsäure von folgender Constitution ist:



Es entsteht nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte XIII, 2121.

Die Säure selbst schmilzt bei 164—165°, dabei in Kohlensäure und Skatol zerfallend. Trotz dieser Aehnlichkeit ist sie aber nicht identisch mit der von E. Salkowski¹⁾ aus dem Darminhalt isolirten Säure. Sie unterscheidet sich von letzterer durch die Krystallform (Nädelchen), die geringere Löslichkeit in Wasser und durch das Ausbleiben der von Salkowski angegebenen Farbenreactionen mit Ausnahme der bei unserer Säure ebenfalls, aber schwieriger auftretenden Färbung durch Eisenchlorid. Die Reactionen, welche der Oxalester zeigt, wiederholen sich beim Methyloxal-essigester. Dargestellt sind bis jetzt Phenylhydrazin- und Pyrazolon-derivat.

Wir theilen diese Beobachtungen mit, da Piutti²⁾ die Absicht hat, das Hydroxylaminderivat des Methyloxal-essigesters darzustellen und von ihm ausgehend zu einer Methylasparaginsäure zu gelangen. Erwähnt sei schliesslich noch, dass wir aus Oxalester und Butter-säureester den Aethyloxal-essigester dargestellt haben, und dass nach den Versuchen des Einen von uns reiner Isobuttersäureester sich unter den gleichen Bedingungen nicht mit Oxalester vereinigen lässt, eine Thatsache, welche für die theoretische Deutung der Keton-säureestersynthese von Wichtigkeit ist.

701. P. Raikow: Zur Geschichte der α -Methylzimmtsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Eingegangen am 30. December.]

Für die α -Methylzimmtsäure, $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH$, welche meist — freilich wenig passend — als Phenylcrotonsäure bezeichnet wird, finden sich betreffs der Höhe des Schmelzpunktes in der Literatur abweichende Angaben. Perkin giebt 82° an, ebenso Conrad und Hodkinson, während Conrad und Bischoff und ganz neuerdings auch Edeleano 78° fanden.

Auf Veranlassung von Hrn. Professor Dr. Wislicenus mit einer Untersuchung der genannten Säure auf ihre möglichen geometrischen

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 9, 8.

²⁾ Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1887, 303.