

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 Oxalessigester 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 Methyloxalessigesters darzustellen und von ihm ausgehend zu einer Methylasparaginsäure zu gelangen. Erwähnt sei schliesslich noch, dass wir aus Oxalester und Buttersäureester den Aethyloxalessigester 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 Hodgkinson, 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⁾ Rendi conti della R. Accademia dei Lincei, 1887, 303.

Isomerieverhältnisse beschäftigt, habe ich sie wiederholt nach Perkin's Verfahren dargestellt und beim Umkrystallisiren aus Lignoïn zwei ganz verschiedene Krystallformen beobachtet, welche sich auch durch verschiedene Schmelzpunkte unterscheiden, aber gleich zusammengesetzt sind. Beim Erkalten der heiss gesättigten Lignoïnlösung schiessen zuerst bald lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln, bald aus monoklinen Täfelchen bestehende Warzen, hierauf beide Formen nebeneinander an. Leider ist der Unterschied in der Löslichkeit ein so geringer, dass eine Trennung beider Formen durch Umkrystallisiren allein nicht möglich ist und daher durch mechanisches Auslesen erfolgen muss. Die Nadeln schmelzen unmittelbar und nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 74° , die Warzen dagegen zunächst bei 80° und nach dem Umkrystallisiren zwischen 81 und 82° . Letzterer Schmelzpunkt bleibt constant, so lange die Krystallform erhalten bleibt.

Die gleiche Zusammensetzung beider Modificationen ist nach ihrer eigenen Analyse und derjenigen ihrer Silber- und Baryum-Salze nicht zweifelhaft.

Die in zu Warzen vereinigten Täfelchen krystallisirende, bei 81° bis 82° schmelzende Säure geht bei oft wiederholtem Umkrystallisiren schliesslich vollkommen in die prismatische von 74° Schmelzpunkt über, letztere dagegen nach meinen bisherigen Beobachtungen niemals in die erstere. Auf die relativen Ausbeuten von beiden ist die Temperatur während der Reaction zwischen Benzaldehyd, Propionsäureanhydrid und Natriumacetat von wesentlichem Einflusse. Als die Synthese bei 135° durch 24stündiges Erhitzen bewerkstelligt wurde, erhielt ich 54 pCt. der theoretischen Ausbeute und zwar 24 pCt. Warzen und 30 pCt. Nadeln, während bei 175° (gleiche Zeitdauer) 56 pCt. Nadeln und gar keine Warzen erhalten wurden.

Ich bin gegenwärtig mit der genaueren Untersuchung der beiden beschriebenen Zustände der α -Methyl-Zimmtsäure beschäftigt und werde demnächst ausführlicher berichten.

Leipzig, I. chemisches Universitätslaboratorium.