

dem Pyridin<sup>1)</sup> in Reaction gebracht werden. Auch Bromcyan<sup>2)</sup> scheint auf  $\beta$ -Chlorpyridin in ätherischer Lösung nur sehr langsam einzuwirken. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Bromcyan (1 Mol) und Anilin (2 Mol) auf die ätherische Lösung des  $\beta$ -Chlorpyridins entsteht fast momentan ein intensiv gelbroth gefärbter Niederschlag, der aber zum grössten Theil aus Anilinbromhydrat besteht und nur geringe Mengen des Ince'schen Dianilids (in Form des Bromhydrats) enthält. Ersetzt man das Anilin durch Anilinchlorhydrat und fügt dem Reactionsgemisch etwas Alkohol hinzu, so werden reichliche Mengen Dianilid erhalten, die aber eine schwer abtrennbare Beimengung zu enthalten scheinen. Die aus dem Farbstoff abgeschiedene Base zeigte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol die Eigenschaften des Ince'schen Dianilids und lieferte bei Behandlung mit alkoholischer Salzsäure (wie oben) das gleiche Phenylchlorpyridiniumchlorid, das aus dem Ince'schen Dianilid (aus »Chlordiketopentamethylen«) erhalten wurde. Sein Quecksilberchloriddoppelsalz schmolz bei 134°, sein Platinchloriddoppelsalz zeigte nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmp. 200–202° und den für das Phenylchlorpyridiniumchlorplatinat berechneten Platingehalt.

0.0810 g Subst. (bei 110° getrocknet): 0.0200 g Pt.

(C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 24.71. Gef. Pt 24.69.

Hrn. Dr. V. Hottenroth danke ich auch an dieser Stelle für seine eifrige und geschickte Mitarbeit bei diesen Versuchen.

### 283. W. Dieckmann: Ueber $\alpha$ -Aminoderivate der Adipinsäure, $\beta$ -Methyl-adipinsäure und Pimelinsäure.

[Mitth. aus dem chem. Labor. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 6. April 1905.)

Durch Reduction der vor längerer Zeit beschriebenen  $\alpha$ -Oximidoderivate<sup>3)</sup> der Adipinsäure,  $\beta$ -Methyladipinsäure und Pimelinsäure wurden die entsprechenden  $\alpha$ -Aminodicarbonsäuren<sup>4)</sup> gewonnen und der vergleichenden Untersuchung in Bezug auf intramolekulare Lactambildung unterzogen. Sie vereinigen in sich die Eigenschaften von  $\alpha$ - und  $\delta$ - (resp.  $\epsilon$ -) Aminocarbonsäuren.

<sup>1)</sup> Zinke, Ann. d. Chem. 333, 296.

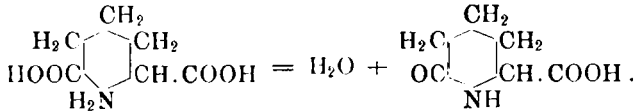
<sup>2)</sup> Vergl. Koenig, Journ. für prakt. Chem. [2] 69, 105.

<sup>3)</sup> Dieckmann, diese Berichte 33, 579 [1900]; Dieckmann und Groeneveld, diese Berichte 33, 599 [1900].

<sup>4)</sup> Die  $\alpha$ -Amidoadipinsäure ist inzwischen von S. P. L. Sørensen (Chem. Centralblatt 1903, II, 33) auf anderem Wege dargestellt und beschrieben worden.

Wie die bekannten  $\alpha$ -Aminodicarbonsäuren (Asparaginsäure und  $\alpha$ -Aminoglutarsäure<sup>1)</sup>) sind sie schwer lösliche, kristallinische Substanzen, die zur Neutralisation nur ein Molekül Alkali erfordern und charakteristische, sehr schwer lösliche, blaue Kupfersalze liefern.

Als  $\delta$ - (resp.  $\epsilon$ -)Aminocarbonsäuren sollten sie — ähnlich wie die  $\alpha$ -Aminoglutarsäure als  $\gamma$ -Aminocarbonsäure — der intramolekularen Lactambildung zugänglich sein. Bei den  $\alpha$ -Amino adipinsäuren findet thatsächlich die zur Schliessung des 6-gliedrigen Piperidonringes führende, intramolekulare Lactambildung sehr leicht statt; z. B.:



Dabei tritt in Analogie mit ähnlichen Erfahrungen bei  $\alpha$ -Aminomonocarbonsäuren der die Ringschliessung begünstigende Einfluss von Alkylgruppen<sup>2)</sup> deutlich hervor. Im Gegensatz zu der leicht in freier Form isolirbaren  $\alpha$ -Amino adipinsäure, die auch bei wiederholtem Eindampfen ihrer wässrigen Lösung nur ganz unvollständig, glatt erst beim Erhitzen auf Schmelztemperatur, in ihr Lactam übergeht, spaltet die nur durch eine Methylgruppe von ihr unterschiedene  $\alpha_1$ -Amino- $\beta_2$ -methyl adipinsäure so leicht unter Lactambildung Wasser ab, dass sie nur in Form ihres Kupfersalzes und Benzoylderivates, nicht aber in freiem Zustand isolirt werden konnte.

Bei der  $\alpha$ -Aminopimelinsäure — mit  $\epsilon$ -Stellung der Aminogruppe zur zweiten Carboxylgruppe — bleibt analoge Ringschliessung unter Bildung eines 7-gliedrigen Lactamringes, die bei der analogen  $\epsilon$ -Aminomonocarbonsäure<sup>3)</sup> ( $\epsilon$ -Aminocaprinsäure) in freilich wenig glatter Weise eintritt, auch beim Erhitzen auf Schmelztemperatur aus. Statt der Lactamcarbonsäure resultirte eine schlecht charakterisirte, anscheinend hochmolekulare Säure, die im Gegensatz zu den normalen Lactamcarbonsäuren nicht in  $\alpha$ -Aminopimelinsäure zurückverwandelt werden konnte.

Die aus den  $\alpha$ -Amino adipinsäuren gewonnenen Lactame —  $\alpha$ -Piperidon- $\alpha'$ -carbonsäure und  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -piperidon- $\alpha'$ -carbonsäure — sind völlige Analoge der Pyroglutaminsäure (Pyrrolidoncarbonsäure) und lassen sich wie diese durch Kochen mit Alkalien oder Säuren unter

<sup>1)</sup> L. Wolff, Ann. d. Chem. 260, 120.

<sup>2)</sup> Vergl. die leichte Lactambildung bei Homocoininsäure (Baum, diese Berichte 19, 500 [1886] und  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -amidobuttersäure (Blaise, Compt. rend. 128, 676).

<sup>3)</sup> S. Gabriel und Th. A. Maass, diese Berichte 32, 1266 [1899].

Aufspaltung des Lactamringes in die  $\alpha$ -Aminoadipinsäuren zurückverwandeln. Von diesen unterscheiden sie sich besonders durch die leichte Löslichkeit ihrer Kupfersalze. Bemerkenswerth erscheint, dass die  $\gamma$ -Methylpiperidoncarbonsäure mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirt, das im Exsiccator über Schwefelsäure nicht entweicht, aber beim Erhitzen auf etwa  $110^{\circ}$  abgegeben wird<sup>1)</sup>.

#### Experimentelles.

Bei der Reduction der Oximido-säuren wurde nach der von L. Wolff<sup>2)</sup> für die Reduction der  $\alpha$ -Oximidoglutarsäure angegebenen Vorschrift verfahren. Die fein gepulverten Oximidosäuren wurden mit concentrirter Salzsäure übergossen und durch allmähliches Eintragen von granulirtem Zinn in der Kälte reducirt. Die nach Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen erhaltenen leicht löslichen Chlorhydrate der Aminosäuren wurden durch Digeriren mit überschüssigem Kupfercarbonat in verdünnter, warmer Lösung in die Kupfersalze der Amidosäuren übergeführt, die sich aus der zunächst entstehenden tiefblauen Lösung allmählich als tiefblaue, krystallinische Niederschläge abschieden. Aus ihnen wurden die freien Säuren durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff gewonnen.

$\alpha$ -Amino-adipinsäure<sup>3)</sup> [2-Amino-hexandisäure-(1.6)],  
 $\text{HOOC}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ ,

wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in mikroskopischen, farblosen Blättchen erhalten, die nach dem Trocknen im Exsiccator bei  $205-206^{\circ}$  unter Aufschäumen (Wasserabspaltung) schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und den anderen üblichen organischen Solventien. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht (in etwa 20 Thln.) in heissem Wasser. Eine ungefähre Löslichkeitsbestimmung — durch Titration einer nach Erkalten einer heissen Lösung erhaltenen gesättigten Mutterlauge — ergab eine Löslichkeit von 1 Th. Säure in 220 Thln. Wasser von  $20^{\circ}$ .

0.1654 g Subst. (bei  $110^{\circ}$  getrocknet): 0.2703 g  $\text{CO}_2$ , 0.1049 g  $\text{H}_2\text{O}$ . —  
 0.1678 g Subst. (bei  $110^{\circ}$  getrocknet): 12.5 ccm N ( $11^{\circ}$ , 725 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ . Ber. C 44.69, H 6.88, N 8.71.

Gef. » 44.57, » 7.09, » 8.47.

Titration: 0.1984 g Subst. brauchten zur Neutralisation (Phenolphthaleïn) 12.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH (ber. f.  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ , einbasisch: 12.4 ccm). Farbumschlag nicht ganz scharf.

<sup>1)</sup> Auch das Pyrrolidon krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser, das aber im Vacuum entweicht. Gabriel, diese Berichte 22, 3339 [1889].

<sup>2)</sup> L. Wolff, Ann. d. Chem. 260, 119.

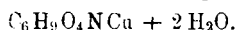
<sup>3)</sup> Vergl. S. P. L. Sørensen, Chem. Centralblatt 1903 II, 33.

Die wässrige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt.

Das Chlorhydrat wurde durch Eindunsten einer Lösung der Säure in überschüssiger Salzsäure im Exsiccator in wawellitartig angeordneten Krystallen erhalten, die in Wasser und Alkohol zerfliesslich und auch in concentrirter Salzsäure leicht löslich sind. Platin- und Gold Doppelsalze sind leicht löslich.

Das Kupfersalz scheidet sich aus der durch Erwärmen der Säure in wässriger Lösung mit frisch gefälltem Kupferoxyd oder Kupfercarbonat entstehenden tiefblauen Lösung allmählich beim Erkalten (schneller in der Wärme) als tiefblauer, krystallinischer Niederschlag aus und wird auch erhalten durch Fällen der mit 2 Mol.-Gew. Alkali versetzten Lösung der Säure mit Kupfersulfatlösung. Einmal abgeschieden, ist es selbst in siedendem Wasser ausserordentlich schwer löslich, wird dagegen von Essigsäure ziemlich reichlich gelöst. In lufttrocknem Zustand enthält das Doppelsalz 2 Mol. Krystallwasser, von dem langsam im Vacuum über Schwefelsäure, schneller beim Erhitzen bis ca. 135°, nur  $\frac{1}{2}$  Mol. abgegeben wird. Der Rest entweicht erst bei etwa 150°, wobei das Salz eine hellere Farbe annimmt.

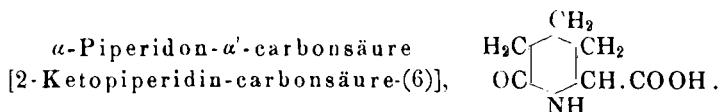
0.1751 g Sbst. (lufttrocken): 0.1768 g CO<sub>2</sub>, 0.0822 g H<sub>2</sub>O. — 0.1974 g Sbst. (lufttrocken) verloren im Exsiccator 0.0064 g, blieben beim Erhitzen bis ca. 135° constant, gaben bei weiterem Erhitzen auf 150° noch 0.0221 g ab und lieferten 0.0599 g CuO.



Ber. C 27.83, H 5.06,  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O 3.69, 2 H<sub>2</sub>O 13.94, Cu 24.57.

Gef. » 27.54, » 5.25, » 3.24, » 14.43, » 24.24.

Versetzt man eine Lösung der freien Säure mit Kupferacetatlösung, so wird aus der entstehenden tiefblauen Lösung allmählich ein Theil der Säure in Form des Kupfersalzes (von obiger Zusammensetzung) abgeschieden, während ein Theil durch die frei werdende Essigsäure in Lösung gehalten und erst auf Zusatz von Alkali abgeschieden wird.



$\alpha$ -Aminoadipinsäure spaltet beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt (sehr langsam und unvollständig auch bei wiederholtem Eindampfen ihrer wässrigen Lösung) unter Aufschäumen ein Mol. Wasser ab und geht in das innere Lactam ( $\alpha$ -Piperidon- $\alpha'$ -carbonsäure) über.

0.1000 g  $\alpha$ -Amidoadipinsäure erfahren beim Erwärmen auf ca. 220° einen Gewichtsverlust von 0.0115 g = 11.5 pCt. (ber. für 1 Mol. H<sub>2</sub>O 11.26 pCt.).

Aus der beim Erkalten krystallinisch erstarrenden, nur schwach bräunlich gefärbten Schmelze wurde die  $\alpha$ -Piperidoncarbonsäure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in wasserhellen, spitzen Prismen von Schmp. 177—178° erhalten. Die lufttrockne Säure ist wasserfrei. Schwer löslich in Aether, Benzol, Chloroform, leichter in Alkohol,

ziemlich leicht in Eisessig und Wasser. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0.1826 g Sbst.: 0.3370 g CO<sub>2</sub>, 0.1048 g H<sub>2</sub>O. — 0.1626 g Sbst.: 14.6 ccm N (14°, 719 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N Ber. C 50.32, H 6.34, N 9.81.  
Gef. » 50.32, » 6.42, » 10.06.

Titration: 0.169 g Sbst. brauchen zur Neutralisation (Phenolphthaleïn) 11.85 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH (ber. 11.9 ccm).

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger ergab auf die monomolekulare Lac amformel stimmende Zahlen.

Das durch Erwärmen der wässrigen Säurelösung mit Kupfercarbonat erhaltene Kupfersalz ist mit schwach grünblauer Farbe in Wasser leicht löslich; das analog dargestellte Baryumsalz bleibt beim Eindampfen seiner Lösung als in Wasser leicht lösliche, zähe Masse zurück, die beim Anreiben mit Alkohol krystallinisch erstarrt. Das ziemlich licht- und wärme-beständige, in kaltem Wasser mässig lösliche Silbersalz lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren.

Durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser oder Alkali wird die  $\alpha$ -Piperidoncarbonsäure zu  $\alpha$ -Amino-adipinsäure aufgespalten, die in Form ihres Kupfersalzes isolirt und identificirt wurde.

0.1783 g Sbst. (lufttrocken): 0.0547 g CuO.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>NCu + 2H<sub>2</sub>O. Ber. Cu 24.57. Gef. Cu 24.51.

Auch nach dem Kochen der Piperidoncarbonsäure mit concentrirter Salzsäure waren reichliche Mengen  $\alpha$ -Amino-adipinsäure in Form des Kupfersalzes isolirbar.

$\alpha_1$ -Amino- $\beta_2$ -methyl-adipinsäure<sup>1)</sup> [2-Amino-4-methylhexandisäure-(1.6)], HOOC.CH(NH<sub>2</sub>).CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.COOH.

Diese Säure ist in Form ihres Chlorhydrats in der vom Zinn befreiten Reductionsflüssigkeit der  $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäure enthalten und kann daraus in Form ihres schwer löslichen Kupfersalzes oder Benzoylderivates leicht isolirt werden. Versuche, sie aus dem Kupfersalz durch Fällen mit Schwefelwasserstoff und Einengen der Lösung in freier Form zu gewinnen, scheiterten an dem überaus leichten Uebergang in das Lactam, das selbst beim Einengen einer salzsauren Lösung der Säure gebildet wird.

Das Kupfersalz scheidet sich aus der durch Behandlung der entzinnten Reductionsflüssigkeit mit Kupfercarbonat erhaltenen tiefblauen Lösung als blauer, krystallinischer Niederschlag ab. Einmal

<sup>1)</sup> Bearbeitet von A. Groeneveld, vergl. Dissertation, München 1900. Ueber die Stellung von Amino- und Methyl-Gruppe, vergl. Dieckmann und Groeneveld, diese Berichte 33, 599 [1900].

abgeschieden, bedarf es ungefähr 1100 Theile siedenden Wassers zur Lösung. Ebenso wie das Kupfersalz der  $\alpha$ -Aminoadipinsäure, dem es in seinem Verhalten völlig gleicht, enthält es in lufttrocknem Zustand 2 Mol. Krystallwasser, das aber schon im Exsiccator über Schwefelsäure entweicht.

0.7004 g Sbst. (lufttrocken) verloren im Exsiccator: 0.0909 g  $H_2O$ . —  
0.3843 g Sbst. (exsiccator trocken): 0.1253 g  $CuO$ .

$C_7H_{11}O_4NCu + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  13.22. Gef.  $H_2O$  12.98.  
 $C_7H_{11}O_4NCu$ . »  $Cu$  26.86. »  $Cu$  26.05.

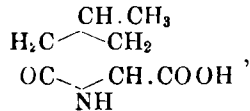
#### Benzoyl- $\alpha_1$ -amino- $\beta_2$ -methyl-adipinsäure

liess sich aus der direct erhaltenen Reductionsflüssigkeit nach dem von E. Fischer<sup>1)</sup> zur Benzoylirung von Aminocarbonsäuren empfohlenen Verfahren durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Natriumbicarbonat gewinnen. Nach Entfernung der Benzoësäure durch Auskochen mit Ligroïn wurde die Benzoyl- $\alpha_1$ -amido- $\beta_2$ -methyladipinsäure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 172—173° erhalten.

0.1702 g Sbst.: 0.3761 g  $CO_2$ , 0.0952 g  $H_2O$ . — 0.1702 g Sbst.: 8.3 ccm N (15°, 719 mm).

$C_{14}H_{17}O_5N$ . Ber. C 60.17, H 6.14, N 5.03.  
Gef. » 60.27, » 6.26, » 5.39.

$\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -piperidon- $\alpha_1$ -carbonsäure  
[2-Keto-4-methyl-piperidin-carbonsäure-(6)],



scheidet sich aus der durch Zerlegung des Kupfersalzes der  $\alpha_1$ -Amino- $\beta_2$ -methyladipinsäure mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Lösung beim Einengen in schön ausgebildeten, wasserhellen, prismatischen Krystallen aus, die bei 124° schmelzen. Die exsiccator trockne Säure zeigt die Zusammensetzung der Aminomethyladipinsäure, da sie 1 Mol. Krystallwasser enthält, das bei etwa 110° entweicht und an feuchter Luft wieder aufgenommen wird.

0.1909 g Sbst. (exsiccator trocken): 0.3877 g  $CO_2$ , 0.1278 g  $H_2O$ . —  
0.2183 g Sbst. (exsiccator trocken): 16 ccm N (14°, 718 mm).

$C_7H_{11}O_3N + H_2O$ . Ber. C 47.97, H 7.48, N 8.02.  
Gef. » 48.23, » 7.49, » 8.09.

0.1836 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 14.7 ccm N (14°, 728 mm).

$C_7H_{11}O_3N$ . Ber. N 8.94. Gef. N 9.02.

Die Methylpiperidoncarbonsäure ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer, in Aether und Chloroform sehr schwer löslich.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2454 [1899].

Im Gegensatz zur  $\alpha$ -Aminosäure liefert sie ein leicht lösliches, in wässriger Lösung nur schwach, trocken und in alkoholischer Lösung stärker grün gefärbtes Kupfersalz. Das in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Silbersalz wurde durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser in farblosen, recht licht- und wärme-beständigen Nadelchen erhalten, die lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser enthalten und bei etwa  $110^{\circ}$  wasserfrei werden.

0.2067 g Sbst. (lufttrocken): 0.0125 g  $H_2O$ , 0.0795 g Ag. — 0.1752 g Sbst. (bei  $110^{\circ}$  getrocknet): 0.0714 g Ag.

$C_7H_{10}O_3NAg + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  6.39, Ag 38.26.

Gef. » 6.05, » 38.46.

$C_7H_{10}O_3NAg$ . Ber. Ag 40.88. Gef. Ag 40.76.

Durch Kochen mit überschüssigem Alkali oder concentrirter Salzsäure wird die  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -piperidon- $\alpha_1$ -carbonsäure zu  $\alpha_1$ -Amino- $\beta_2$ -methyl-adipinsäure aufgespalten, die in Form ihres Kupfersalzes isolirt und zur Analyse gebracht wurde.

0.1185 g Sbst. (exsiccator trocken): 0.0401 g  $CuO$ .

$C_7H_{11}O_4NCu$ . Ber.  $Cu$  26.86. Gef.  $Cu$  27.03.

$\alpha$ -Amino-pimelinsäure [2-Amino-heptandisäure-(1.7)],  
 $HOOC.CH(NH_2).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$ .

Die in ganz analoger Weise wie  $\alpha$ -Amino adipinsäure dargestellte Säure wurde durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser in farblosen mikroskopischen Blättchen erhalten, die bei  $225^{\circ}$  unter Aufschäumen schmelzen.

0.1612 g Sbst.: 0.2845 g  $CO_2$ , 0.1072 g  $H_2O$ . — 0.2174 g Sbst.: 15.7 ccm  $N$  ( $14^{\circ}$ , 719 mm).

$C_7H_{13}O_4N$ . Ber.  $C$  47.97,  $H$  7.48,  $N$  8.02.

Gef. » 48.14, » 7.44, » 8.03.

Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. Die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Das Chlorhydrat ist sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in concentrirter Salzsäure, giebt kein schwer lösliches Gold- oder Platin-Doppelsalz.

Das Kupfersalz, ein blaues, in Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver, ist heller gefärbt als das der  $\alpha$ -Amino adipinsäure, dem es in Bildung und Eigenschaften völlig entspricht. In lufttrocknem Zustand enthält es  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser, das im Vacuum über Schwefelsäure entweicht.

0.2095 g Sbst. (lufttrocken) verlieren im Exsiccator 0.0082 g, das Gewicht bleibt dann bei Erhitzen auf  $115^{\circ}$  constant. — 0.2013 g Sbst. (bei  $115^{\circ}$  getrocknet): 0.0670 g  $CuO$ .

$C_7H_{11}O_4NCu + \frac{1}{2}H_2O$ . Ber.  $H_2O$  3.67. Gef.  $H_2O$  3.91.

$C_7H_{11}O_4NCu$ . »  $Cu$  26.86. »  $Cu$  26.60.

Der beim Erhitzen der  $\alpha$ -Aminopimelinsäure auf ca.  $240^{\circ}$  eintretende Gewichtsverlust entspricht nur annähernd dem für 1 Mol. Wasser

berechneten (12—13 pCt. gegenüber 10.3 pCt. berechnet). Das resultierende Product ist eine zähe, harzartige Masse, die beim Anreiben mit Aether krystallinisch erstarrt, an feuchter Luft wieder harzig wird. Schwer löslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol. Zur Neutralisation erfordert es etwas weniger Alkali als die zu seiner Darstellung angewandte  $\alpha$ -Aminopimelinsäure. In der Lösung des Kaliumsalzes erzeugt Kupfersulfat einen grünen, flockigen Niederschlag, der auch in heissem Wasser schwer löslich ist, Silbernitrat einen weissen, beim Erwärmen mit Wasser unter Braunfärbung in Lösung gehenden, flockigen Niederschlag. In der Säure, die weder durch Kochen mit Alkali noch mit concentrirter Salzsäure in  $\alpha$ -Aminopimelinsäure zurückverwandelt werden konnte, liegt zweifellos nicht das intramolekulare Lactam der  $\alpha$ -Aminopimelinsäure, sondern ein complicirtes, hochmolekulares Product vor, auf dessen nähere Untersuchung aus Mangel an Material verzichtet wurde.

#### 284. Fritz Taurke:

##### Ueber einige organische Siliciumverbindungen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. April 1905.)

##### a) Einwirkung von Siliciumchloroform auf Alkohole.

Aus Siliciumchloroform und *N*-Propyl-, Isobutyl- und Isoamyl-Alkohol wurden die entsprechenden Ester der Silicium-orthoameisensäure von der Form  $\text{SiH}(\text{OR})_3$  dargestellt, analog der Bildung des Aethylesters, der von Friedel und Ladenburg<sup>1)</sup> erhalten wurde. Die gereinigten Alkohole wurden sorgfältig getrocknet und sofort verarbeitet. Auch während der Reaction wurde Eindringen von Feuchtigkeit durch aufgesetzte Chlorcalciumröhren verhindert. Der Alkohol wurde durch einen Tropftrichter dem in einem Fractionirkolben befindlichen Siliciumchloroform zugesetzt. Die Ausbeuten sind gut; besser sind sie noch bei umgekehrtem Verfahren, doch ist dann ein Festbacken des Tropftrichterhahnes kaum zu vermeiden. Die Reaction verläuft sehr ruhig, der Gleichung  $\text{SiHCl}_3 + 3 \text{ROH} = \text{SiH}(\text{OR})_3 + 3 \text{HCl}$  entsprechend, unter Entwicklung eines starken Chlorwasserstoffstromes. Eine Kühlung war unnöthig. Nach dem Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung wurden die Ester aus dem Kolben destillirt und durch Fractioniren gereinigt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 143, 217 [1873].