

erforderlichen längeren Kochens grösser als bei Anwendung von Pentamethyldibromid.

Pimelinsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Durch Erwärmen mit alkoholischem Alkali oder mit concentrirten Säuren wird das Pimelinsäurenitril glatt zur Säure verseift, die man hierbei in tadelloser Reinheit und ohne eine Spur von Nebenproducten erhält. Man gelangt am schnellsten und mit der besten Ausbeute zum Ziel, wenn man das Nitril mit der 4-fachen Menge concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) unter Druck auf etwa 120° erwärmt, die zu einem weissen Krystallbrei erstarrte Masse auf dem Wasserbade ganz zur Trockne bringt, einige Zeit zur Verjagung des Chlorkwasserstoffs erwärmt und dann auf Thon trocknet. Die Säure ist schneeweiss, absolut frei von öligen Beimengungen, deren Bildung sich bei den anderen Darstellungen fast niemals ganz vermeiden lässt, und zeigt sofort den glatten Schmp. $103-104^\circ$. Eine aus Wasser umkrystallisirte Probe ergab bei der Analyse:

0.1120 g Sbst.: 0.2157 g CO_2 , 0.0751 g H_2O .

$\text{CO}_2\text{H} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Ber. C 52.50, H 7.50.

Gef. = 52.52, > 7.45.

Die Verseifung des Nitrils geschieht nach dem geschilderten Verfahren mit theoretischer Ausbeute. Auf das Piperidin bezogen, beträgt die Ausbeute an Pimelinsäure gegen 60 pCt. der Theorie, d. h. man kann Piperidin in etwas mehr als die gleiche Gewichtsmenge Pimelinsäure verwandeln¹⁾.

564. Hans Meyer: Zur Kenntniss der Glyoxylsäure.

(Eingegangen am 6. October 1904.)

Die soeben erschienene Arbeit von J. Tafel und G. Friedrichs²⁾ »Elektrolytische Reduction von Carbonsäuren und Carbonsäureestern in schwefelsaurer Lösung« veranlasst mich, eine vorläufige Mittheilung von Versuchen über Glyoxylsäureester und dessen Derivate, welche ich schon seit längerer Zeit begonnen habe, bereits jetzt zu publiciren.

¹⁾ Nachschrift: Bereits nach Fortigstellung der vorliegenden Abhandlung fand ich, dass vor ganz kurzer Zeit J. L. Hamonet (Compt. rend. 139, 59 [1904]) das von ihm auf umständlichem Wege gewonnene 1,5-Dijodpentan in analoger Weise in Pimelinsäure übergeführt hat.

²⁾ Diese Berichte 37, 3187 [1901].

Wie Tafel und Friedrichs selbst angeben¹⁾, wird Glyoxylsäure — seit etwa 1½ Jahren — bereits von technischer Seite durch elektrolytische Reduction von Oxalsäure dargestellt. Diese Reaction, welche die Entdeckerin, die Firma Kinzlberger & Co. in Prag, zum Patente angemeldet hat, wurde von eben dieser Firma auch auf Derivate der Oxalsäure, wie deren Ester und Amid, mit Erfolg angewendet.

Durch die Güte der Herren Kinzlberger & Co. wurde ich in den Besitz einer so bereiteten 6-procentigen wässrigen Lösung des bisher noch nicht bekannten Glyoxylsäuremethylesters gesetzt. Durch Aussalzen und Extrahiren mit Methylformiat (weit weniger gut Chloroform oder Aether) und Abdunsten des Lösungsmittels bei 30° wurde der Ester in Form farbloser, bei 53° schmelzender Blättchen erhalten. Er ist in den üblichen Lösungsmitteln ausserordentlich leicht löslich und selbst bei Zimmertemperatur äusserst flüchtig. Der Ester riecht eigenthümlich, wie geräuchertes Fleisch.

Methylphenylhydrazin, in verdünnter Essigsäure gelöst und der Esterlösung zugesetzt, verursacht fast momentan das Ausfallen eines voluminösen, gelblich gefärbten Niederschlages. Aus wasserhaltigem Methylalkohol umkrystallisirt, bildet das Product silberglänzende, farblose, sehr beständige Blättchen. Schmp. 158—160° (Badtemperatur 120°). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Ber. CH_3O 16.2. Gef. CH_3O 16.0.

Wird eine filtrirte Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin in verdünnter Essigsäure mit der Esterlösung vermengt, so entsteht sofort ein starker, gelber Niederschlag. Aus Pyridin oder Aceton wird das Hydrazon in kleinen gelben Nadelchen erhalten. Die Substanz besitzt keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern verkohlt bei 170—180°. In Kalilauge ist das *p*-Nitrophenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters mit intensiv blaurother Farbe löslich, und daraus durch Säuren wieder unzersetzt fällbar. (Reaction von Bamberger und Djierd-jian²⁾).

Ber. N 18.9. Gef. N 19.1.

Ueber Versuche, die Pyridincarbonsäuren und deren Ester elektrolytisch zu reduciren, hoffe ich in Bälde berichten zu können.

¹⁾ a. a. O., S. 3189 Anm.

²⁾ Diese Berichte 33, 536 [1900].