

230. P. Pfeiffer: Zur Kenntnis der sauren Salze der Carbonsäuren.

[Nach Versuchen von G. Birenweig, A. Hofmanu und C. Windheuser.]

(Eingegangen am 24. April 1914.)

Man weiß schon längst, daß Monocarbonsäuren, trotzdem sie nur eine Carboxylgruppe besitzen, ganz allgemein die Fähigkeit haben, saure Salze zu geben. Es mögen bisher etwa 60—70 derartige Verbindungen, in der Hauptsache sind es Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze, beschrieben worden sein; sie leiten sich sowohl von aliphatischen wie aromatischen Carbonsäuren ab.

Im Folgenden soll nun gezeigt werden, daß viele, gut charakterisierte, saure Salze von Monocarbonsäuren existieren, die als basische Komponente Pyridin enthalten; dann soll die Konstitution dieser und verwandter Verbindungen, und im Anschluß daran die chemische Natur der Racemate erörtert werden.

a) Die sauren Salze der Carbonsäuren mit Pyridin.

Löst man die Monocarbonsäuren in Pyridin und läßt dann die Lösungen verdunsten, so erhält man im allgemeinen die normalen Pyridinsalze der Formel $R.COOH, Py$; nur wenige Säuren, zu denen z. B. *o*- und *m*-Toluylsäure, Anthranilsäure, *o*-Brombenzoesäure und Zimtsäure gehören, krystallisieren bei gewöhnlicher Temperatur aus ihrer Pyridinlösung wieder unverändert aus. Ein recht labiles Pyridinsalz leitet sich von der *o*-Chlorbenzoesäure ab; zu seiner Gewinnung muß man die Pyridinlösung der Säure auf 0° abkühlen, da sich bei gewöhnlicher Temperatur auch hier die freie Säure ausscheidet. Dieses Verhalten der *o*-Chlorbenzoesäure ist um so auffallender, als sie eine relativ hohe Affinitätskonstante ($K = 0.132$) besitzt, und die viel schwächere *m*-Nitrobenzoesäure ($K = 0.0345$) ein bei gewöhnlicher Temperatur stabiles Pyridinsalz gibt.

Beim Umkrystallisieren der normalen Pyridinsalze aus absolutem Alkohol zeigen die einzelnen Verbindungen ein ganz verschiedenartiges Verhalten; während die Pyridinsalze der Benzoesäure, der *o*- und *m*-Nitrozimtsäure und der Cinnamyliden-essigsäure hierbei in die freien Säuren übergehen, die Salze der *p*-Oxybenzoesäure, der *p*-Nitrophenyl-essigsäure und der *trans*-Dibromzimtsäure aber unverändert bleiben, verwandeln sich die Verbindungen der *o*-, *m*- und *p*-

Nitrobenzoesäure, der *o,p*- und *m,m*-Dinitrobenzoesäure, der 2.5-Chlor-nitrobenzoesäure, der Salicylsäure und der Dichlor- und Dibromhydrozimtsäure in die entsprechenden sauren Salze¹⁾.

Diese sauren Salze, die alle gut krystallisiert und luftbeständig sind, lassen sich aus absolutem Alkohol unverändert umkrystallisieren; ihre Zusammensetzung entspricht ganz allgemein der Formel 2 R.COOH, Py, so daß sie auf 1 Mol. Pyridin 2 Mol. Carbonsäure enthalten. Die folgende Tabelle möge über die einzelnen Salze orientieren²⁾:

$2 \text{ } \langle \text{Hexagon} \rangle \cdot \text{COOH, Py}$ NO_2	$2 \text{ } \langle \text{Hexagon} \rangle \cdot \text{COOH, Py}$ NO_2	$2 \text{ O}_2\text{N} \langle \text{Hexagon} \rangle \cdot \text{COOH, Py}$
hellgelbstichige Tafeln Schmp. 75°	schwach gelbe Tafeln Schmp. 122°	schwach gelbe Blättchen Schmp. 170—225°
$2 \text{ O}_2\text{N} \langle \text{Hexagon} \rangle \cdot \text{COOH, Py}$ NO_2	$2 \text{ } \langle \text{Hexagon} \rangle \cdot \text{COOH, Py}$ NO_2 NO_2	$2 \text{ } \langle \text{Hexagon} \rangle \cdot \text{COOH, Py}$ NO_2 Cl
gelbstichige Tafeln Schmp. 141—142°	farblose Nadeln Schmp. 172°	farblose, seidenglänzende Nadeln, Schmp. 129°
$2 \text{ } \langle \text{Hexagon} \rangle \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOH, Py}$	$2 \text{ } \langle \text{Hexagon} \rangle \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH, Py}$	
farblose Prismen Schmp. 126°	farblose Prismen Schmp. 138°	
$2 \text{ } \langle \text{Hexagon} \rangle \cdot \text{COOH, Py}$ OH		
farblose Tafeln, Schmp. 85—87°.		

Um ein möglichst vollständiges Bild von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der sauren Pyridinsalze zu gewinnen, haben wir dann noch das Verhalten der wichtigsten Dicarbonsäuren gegen Pyridin studiert. Es gelang uns, die folgenden sauren Salze der Dicarbonsäure-Reihe zu isolieren:

¹⁾ Die sauren Salze der Dichlor- und Dibromhydrozimtsäure lassen sich auch aus der Eisessiglösung der normalen Salze gewinnen.

²⁾ Bekannt war bisher nur das saure Pyridinsalz der Dibromhydrozimtsäure; Hirsch, B. 27, 886 [1894].

HOOC.COOH, Py
 farblose Nadeln
 Schmp. 153°

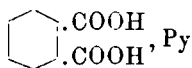
2 HOOC.CH₂.COOH, Py
 farblose Tafeln
 Schmp. ca. 73°

HOOC.CH₂.CH₂.COOH, Py
 farblose Prismen bis Tafeln
 Schmp. 65°

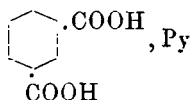
HOOC.CHBr.CHBr.COOH, Py
 farblose Nadeln
 Schmp. ca. 143°

HOOC.CH:CH.COOH, Py
 [Trans-Form]
 tafelförmige bis prismatische Krystalle
 Schmp. 186—187°.

HOOC.CH:CHBr.COOH, Py
 [cis-Form]
 krystallinisches, weißes Pulver
 Schmp. 94—100°



farblose Nadeln
 Schmp. 86°.



farblose Nadeln

Zur Darstellung der sauren Salze der Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Phthalsäure und Isophthalsäure löst man die betreffende Säure in überschüssigem Pyridin, und bringt dann die Lösung zur Verdunstung; einigermaßen stabile normale Salze leiten sich also von diesen Säuren nicht ab. Dibrombernsteinsäure und Fumarsäure¹⁾ geben mit Pyridin zunächst normale Dipyridinsalze, die erst beim Liegen an der Luft oder beim Behandeln mit Alkohol in die sauren Salze übergehen²⁾.

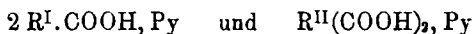
Entsprechend der stark sauren Natur der Oxalsäure und Malonsäure (K = 10.0 resp. 0.158) sind die Pyridinsalze dieser Säuren recht beständig; das Pyridinsalz der schwachen Bernsteinsäure (K = 0.0165) verliert bald seinen gesamten Pyridingehalt. Von den Pyridinsalzen der aromatischen Dicarbonsäuren ist nur das Salz der Phthalsäure an der Luft stabil; die Salze der Isophthalsäure und Terephthalsäure³⁾ verwittern in kurzer Zeit.

¹⁾ Erwärmt man Maleinsäure auf dem Wasserbade kurze Zeit mit Pyridin, so lagert sie sich in Fumarsäure um; beim Erkalten der Lösung scheidet sich daher fumarsaures Pyridin aus.

²⁾ Das brommaleinsäure Pyridin wurde durch Fällen der ätherischen Lösung der Säure mit Pyridin erhalten.

³⁾ Terephthalsäure gibt mit Pyridin nur ein Dipyridinsalz.

In ihrer Zusammensetzung zeigen die sauren Pyridinsalze der Dicarbonsäuren weitgehende Analogie mit denen der Monocarbonsäuren. Entsprechend den Formeln:



kommt bei den Salzen beider Reihen auf je 2 Carboxylgruppen 1 Mol. Pyridin; eine abweichende Zusammensetzung besitzt nur das Pyridinsalz der Malonsäure: $2 \text{CH}_2(\text{COOH})_2, \text{Py}$.

b) Die Konstitution der sauren Salze der Carbonsäuren.

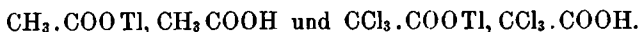
Wir wollen uns im Folgenden auf eine Besprechung der Konstitution der sauren Salze der Monocarbonsäuren beschränken; die erhaltenen Resultate lassen sich ohne weiteres auf die entsprechenden Verbindungen der Dicarbonsäure-Reihe übertragen.

Zunächst einige Angaben über die Zusammensetzung der sauren Salze.

Ebenso wie die oben beschriebenen sauren Pyridinsalze enthalten auch die sauren Salze der Carbonsäuren mit sonstigen organischen Basen (z. B. mit Anilin) auf 2 Moleküle Säure meist 1 Molekül Amin. In Analogie hiermit sind die bisher bekannten sauren Ammoniumsalze (15) fast ausnahmslos nach der Formel $2R \cdot \text{COOH}, \text{NH}_3$ zusammengesetzt; einem abweichenden Typus $3R \cdot \text{COOH}, \text{NH}_3$ entspricht nur das saure Salz der Isobuttersäure.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den sauren Kalium- und Natriumsalzen. Auch hier überwiegt bei weitem der »normale« Typus $R \cdot \text{COOMe}, R \cdot \text{COOH}$ (25 Beispiele). Salze des komplizierteren Typus $R \cdot \text{COOMe}, 2R \cdot \text{COOH}$ sind nur von der Essigsäure¹⁾, Trichlor-essigsäure und Trimethyl-essigsäure bekannt; aber auch diese Säuren geben saure Natrium- und Kaliumsalze einfacher Zusammensetzung²⁾.

Das einzige bisher bekannte saure Lithiumsalz hat die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{COOLi}, \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$; von sauren Thalliumsalzen sind die folgenden beiden beschrieben:



Zusammenfassend kommen wir also zu dem einfachen Resultat, daß die meisten sauren Salze der Monocarbonsäuren mit einwertigem Metallatom resp. einwertigem, positivem Radikal auf 2 Moleküle Säure 1 Metallatom resp. 1 Aminmolekül enthalten, entsprechend den Formeln $R \cdot \text{COOMe}, R \cdot \text{COOH}$ und $2R \cdot \text{COOH}, \text{Am}$.

¹⁾ Siehe hierzu vor allem C. 1909, I, 1644; 1909, II, 1967; ältere Angaben über recht kompliziert zusammengesetzte Natriumsalze siehe Villiers, Bl. 30, 153.

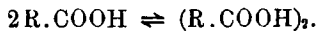
²⁾ Mit Ausnahme der Trimethyl-essigsäure.

Außerdem treten in einzelnen Fällen noch Verbindungen der Zusammensetzung $R.COOMe$, $2R.COOH$ und $3R.COOH$, Am auf.

Die bisher nur in geringer Zahl dargestellten sauren Salze zweiwertiger Metalle, es handelt sich um solche des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleis, lassen sich auf die beiden Formeln

$(R.COO)_2 Me^{II}$, $R.COOH$ und $(R.COO)_2 Me^{II}$, $2R.COOH$ beziehen ¹⁾.

Um für all diese sauren Salze plausible Konstitutionsbilder entwerfen zu können, knüpfen wir zweckmäßig an die bekannte Tatsache an, daß die Carbonsäuren ganz allgemein große Neigung zur Polymerisation haben. Nach den vorliegenden Molekulargewichtsbestimmungen und Verteilungsversuchen ist anzunehmen, daß die Carbonsäuren im geschmolzenen, gasförmigen und gelösten Zustand Gleichgewichtssysteme von monomolekularer und bimolekularer Form darstellen:

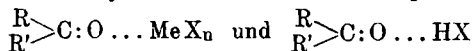


Je nach der chemischen Natur und dem physikochemischen Zustand der Säure liegt das Gleichgewicht bald mehr zugunsten der einen, bald mehr zugunsten der anderen Form.

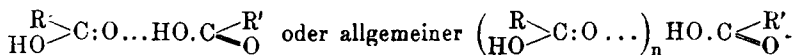
Wie sind nun die bimolekularen Säureformen konstituiert?

Aus den Untersuchungen über Halochromie-Erscheinungen wissen wir, daß Carbonylkörper der verschiedensten Art — Ketone, Aldehyde, Carbonsäuren, Ester, Amide — mit einer ganzen Reihe von Metallsalzen und Säuren gut charakterisierte Verbindungen geben, indem die Nebenvalenzen der Carbonyl-Sauerstoffatome durch die Nebenvalenzen von Metallatomen resp. sauren Wasserstoffatomen abgesättigt werden ²⁾.

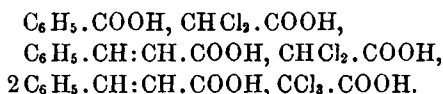
Die allgemeinen Symbole für diese Additionsprodukte



lassen erwarten, daß in speziellen auch Verbindungen von Carbonsäuren unter einander existieren werden:



Solche sind in der Tat vor einiger Zeit von Hoogewerff und van Dorp ³⁾ beschrieben worden:

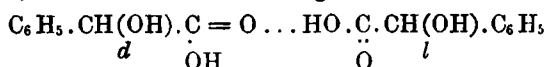


¹⁾ Maquenne hat einige recht kompliziert zusammengesetzte saure Strontiumsalze beschrieben (A. ch. [6] 18, 568).

²⁾ A. 376, 285 [1910]; 383, 92 [1911].

³⁾ C. 1903, 1, 150; R. 21, 349; wir konnten ihre Angaben bestätigen.

schließen, so ist die Existenz einer *d,l*-Mandelsäure jetzt ohne weiteres verständlich; sie stellt sich als »heterogene« Molekülverbindung:



ganz den »homogenen« Molekülverbindungen *d,d*- und *l,l*-Mandelsäure an die Seite¹⁾).

Damit ist aber ein typisches Racemat seiner Konstitution nach aufgeklärt, ohne daß wir eine spezifische Wirkung des Antipodencharakters der Komponenten anzunehmen brauchen.

Auf ähnlicher Grundlage werden sich wohl noch viele Racemate in bekannte Körperklassen einordnen lassen; inwieweit das restlos möglich ist, kann nur die Erfahrung zeigen.

Experimenteller Teil.

a) Pyridinsalze von Monocarbonsäuren²⁾.

1. Pyridinsalze der Salicylsäure, C₆H₄(OH).COOH,Py und 2 C₆H₄(OH).COOH,Py.

Aus der Lösung der Salicylsäure in Pyridin beim Verdunsten große farblose Tafeln und Prismen des normalen Salzes, die bei ca. 60° schmelzen. Neben Calciumchlorid verwittern sie schnell.

0.2489 g Sbst.: 11.3 ccm KOH; 0.2308 g Sbst.: 10.5 ccm KOH.

Ber. 63.59. Gef. 62.65, 62.78 Säure.

Krystallisiert man das normale Salz aus nicht zu wenig Alkohol um, so scheidet sich das saure Salz in dicken, zuweilen violettstichig gefärbten Tafeln aus, die bei 85—86° eine trübe Flüssigkeit bilden, bei 89° klar geschmolzen sind (Probe a); aus Alkohol läßt sich das saure Salz ohne Zersetzung umkrystallisieren (Probe b).

a) 0.1373 g Sbst.: 7.75 ccm KOH; 0.2268 g Sbst.: 12.7 ccm KOH. —
b) 0.1356 g Sbst.: 7.65 ccm KOH; 0.1970 g Sbst.: 11.14 ccm KOH.

Ber. 77.75. Gef. a) 77.89, 77.27, b) 77.85, 78.04 Säure.

¹⁾ Beim Zusammentritt von *d*- und *l*-Mandelsäure werden sich natürlich gleich viel Moleküle der angegebenen Art und solcher mit vertauschter *d*- und *l*-Komponente bilden. Erwähnt sei noch, daß sich für die Racemate und manche der übrigen erwähnten Verbindungen auch ganz symmetrisch gebaute, cyclische Formeln aufstellen lassen, etwa folgender Art: R. C $\begin{matrix} \diagup \text{O} \dots \text{H} \cdot \text{O} \\ \diagdown \text{O} \cdot \text{H} \dots \text{O} \end{matrix}$ C. R.; sie bieten aber gegenüber den hier angewandten offenen Formeln vor der Hand keinen wesentlichen Vorteil.

²⁾ Die Titrationen sind sämtlich mit $\frac{1}{10}$ -KOH oder $\frac{1}{10}$ -NaOH durchgeführt worden; als Indicator diente Phenolphthalein.

2. Pyridinsalze der *o*-Nitro-benzoesäure,
 $C_6H_4(NO_2).COOH, Py$ und $2 C_6H_4(NO_2).COOH, Py$.

Aus der Lösung der Säure in Pyridin: gelbe, durchsichtige Tafeln des normalen Salzes vom Schmp. 46° .

0.2566 g Sbst.: 10.4 ccm KOH; 0.3263 g Sbst.: 13.2 ccm KOH.
 Ber. 67.88. Gef. 67.68, 67.55 Säure.

Aus der alkoholischen Lösung des normalen Salzes: klare, hellgelbstichige Tafeln des sauren Salzes (Probe a), die unter vorhergehendem Erweichen bei 75° schmelzen. Aus Alkohol läßt sich das saure Salz ohne Zersetzung umkrystallisieren (Probe b).

a) 0.2418 g Sbst.: 11.80 ccm KOH; b) 0.2015 g Sbst.: 9.75 ccm KOH.
 Ber. 80.88. Gef. a) 81.43, b) 80.81 Säure.

3. Pyridinsalze der *m*-Nitro-benzoesäure,
 $C_6H_4(NO_2).COOH, Py$ und $2 C_6H_4(NO_2).COOH, Py$.

Aus der Pyridinlösung der Säure: Glänzende, schwach gelb gefärbte Nadeln des normalen Salzes, die bei 106° schmelzen und neben Phosphor-pentoxyd nicht verwittern.

0.1240 g Sbst.: 5.0 ccm KOH; 0.1314 g Sbst.: 5.35 ccm KOH.
 Ber. 67.88. Gef. 67.34, 67.99 Säure.

Aus der absolut-alkoholischen Lösung des normalen Salzes Abscheidung schwach gelber Tafeln des sauren Salzes vom Schmp. 122° (Probe a); sie lassen sich ohne Zersetzung aus Alkohol umkrystallisieren (Probe b).

a) 0.1434 g Sbst.: 6.98 ccm NaOH. — b) 0.4595 g Sbst.: 22.24 ccm NaOH; 0.3176 g Sbst.: 15.33 ccm KOH.

Ber. 80.88. Gef. a) 81.29, b) 80.83, 80.61 Säure.

4. Pyridinsalze der *p*-Nitro-benzoesäure,
 $C_6H_4(NO_2).COOH, Py$ und $2 C_6H_4(NO_2).COOH, Py$.

Aus der heißen Lösung der Säure in Pyridin: schwach gelb gefärbte Blättchen des normalen Salzes, die bei ca. 170° zusammensintern, aber erst bei 225° ganz geschmolzen sind. Das Salz verwittert allmählich.

0.1250 g Sbst.: 5.1 ccm KOH; 0.1168 g Sbst.: 4.75 ccm KOH.
 Ber. 67.88. Gef. 68.13, 67.92 Säure.

Aus der absolut-alkoholischen Lösung des normalen Salzes scheidet sich das saure Salz in Form schwach gelb gefärbter, durchsichtiger, glänzender Blättchen aus, deren Schmelzpunkt mit dem des normalen Salzes übereinstimmt (Probe a). Aus Alkohol läßt sich das saure Salz ohne Zersetzung umkrystallisieren (Probe b).

a) 0.2830 g Sbst.: 13.72 ccm NaOH. — b) 0.3653 g Sbst.: 34.8 ccm N (21° , 724 mm); 0.2998 g Sbst.: 14.5 ccm NaOH.

Ber. 80.88. Gef. a) 80.96, b) 80.77 Säure.

Ber. N 10.17. Gef. N 10.46.

5. Pyridinsalze der *o,p*-Dinitro-benzoesäure,
 $C_6H_3(NO_2)_2.COOH, Py$ und $2C_6H_3(NO_2)_2.COOH, Py$.

Das normale Salz bildet gelbliche Nadeln, die bei 115° schmelzen.
 0.1204 g Sbst.: 4.1 ccm KOH.

Ber. 72.85. Gef. 72.19 Säure.

Aus der alkoholischen Lösung des normalen Salzes scheidet sich das saure Salz in Form glänzender, gelbstichiger, bei $141-142^\circ$ schmelzender Täfelchen aus (Probe a); sie lassen sich aus Alkohol ohne Zersetzung umkrystallisieren (Probe b).

a) 0.2860 g Sbst.: 11.53 ccm NaOH; 0.3500 g Sbst.: 14.10 ccm NaOH.
 — b) Einmal aus Alkohol umkrystallisiert: 0.3112 g Sbst.: 12.43 ccm NaOH;
 0.3525 g Sbst.: 14.12 ccm NaOH. — Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert:
 0.3128 g Sbst.: 12.43 ccm NaOH.

Ber. 84.29. Gef. a) 85.47, 85.41; b) 84.68, 84.92, 84.26 Säure.

6. Pyridinsalze der *m,m*-Dinitro-benzoesäure,
 $C_6H_3(NO_2)_2.COOH, Py$ und $2C_6H_3(NO_2)_2.COOH, Py$.

Das normale Pyridinsalz bildet gelbliche Nadeln vom Schmp. 162° .
 0.1073 g Sbst.: 3.65 ccm KOH; 0.1252 g Sbst.: 4.25 ccm KOH.

Ber. 72.85. Gef. 72.11, 71.97 Säure.

Aus der alkoholischen Lösung des normalen Salzes erhält man das saure Salz in Form farbloser, sternförmig gruppierter Nadeln vom Schmp. 172° (Probe a); aus Alkohol läßt sich das saure Salz unverändert umkrystallisieren (Probe b).

a) 0.2056 g Sbst.: 8.15 ccm NaOH; 0.1251 g Sbst.: 4.95 ccm KOH. —
 b) 0.2390 g Sbst.: 9.44 ccm NaOH; 0.1398 g Sbst.: 5.55 ccm KOH.

Ber. 84.29. Gef. a) 84.04, 83.88, b) 83.74, 84.16 Säure.

7. Pyridinsalze der 2.5-Chlor-nitro-benzoesäure,
 $C_6H_3Cl(NO_2).COOH, Py$ und $2C_6H_3Cl(NO_2).COOH, Py$.

Das normale Salz krystallisiert aus Pyridin in breiten, farblosen Prismen oder langen, feinen, glänzenden Nadeln vom ungefähren Schmp. 114° .

0.1404 g Sbst.: 5.0 ccm KOH.

Ber. 71.84. Gef. 71.76 Säure.

Aus der alkoholischen Lösung des normalen Salzes scheiden sich schöne, büschelförmig angeordnete Nadeln des sauren Salzes aus (Probe a); sie schmelzen bei 129° ; aus Alkohol lassen sie sich unverändert umkrystallisieren (Probe b).

a) 0.1246 g Sbst.: 5.15 ccm KOH. — b) 0.1482 g Sbst.: 6.13 ccm KOH.

Ber. 83.61. Gef. a) 83.29, b) 83.35 Säure.

8. Pyridinsalze der Dichlor-hydrozimtsäure,
 $C_6H_5.CHCl.CHCl.COOH, Py$ und $2C_6H_5.CHCl.CHCl.COOH, Py$.

Man überschichtet Dichlor-hydrozimtsäure mit Pyridin und läßt das Ganze ca. 2 Tage lang stehen (im Anfang starke Erwärmung);

dann preßt man die krystallinische, etwas gelbstichige Masse des normalen Pyridinsalzes auf Ton ab; Schmelzpunkt des Salzes 85°. — Erwärmt man die Dichlor-hydrozimtsäure mit Pyridin, so entsteht unter HCl-Abspaltung α -Chlor-zimtsäure.

0.8462 g Sbst.: 11.5 ccm KOH. — 0.1575 g Sbst.: 5.2 ccm KOH.
Ber. 73.49. Gef. 72.75, 72.30 Säure.

Das saure Salz, erhalten durch Krystallisation des normalen Salzes aus Eisessig (Probe a) oder aus Alkohol (Probe b), bildet schöne, farblose, bei 121—122° schmelzende prismatische Nadeln, die sich aus Alkohol unverändert umkrystallisieren lassen (Probe c). Durch Verreiben des sauren Salzes mit HCl bildet sich freie Dichlor-hydrozimtsäure vom Schmp. 164° (0.1203 g der Säure gaben 0.1586 g AgCl. Ber. Cl 32.42. Gef. Cl 32.60).

a) 0.1968 g Sbst.: 7.6 ccm KOH. — b) 0.1346 g Sbst.: 5.2 ccm KOH. — 0.1362 g Sbst.: 5.25 ccm KOH. — c) 0.4192 g Sbst.: 16.24 ccm KOH. — 0.2387 g Sbst.: 9.2 ccm NaOH.
Ber. 84.72. Gef. a) 84.57, b) 84.60, 84.41, c) 84.84, 84.72 Säure.

9. Pyridinsalze der Dibrom-hydrozimtsäure, $C_6H_5.CHBr.CHBr.COOH$, Py und $2 C_6H_5.CHBr.CHBr.COOH$, Py.

Man überschichtet die Säure mit Pyridin und läßt das Gemisch ca. 2 Tage lang bedeckt stehen. Dann wird das farblose, krystallinische Produkt auf Ton abgepreßt. Das so erhaltene normale Salz schmilzt bei 110°.

0.2857 g Sbst.: 7.4 ccm KOH.
Ber. 79.58. Gef. 79.77 Säure.

Aus der alkoholischen Lösung des normalen Salzes krystallisieren große farblose, rhombische Prismen des sauren Salzes aus, die bei 138° schmelzen (Probe a); aus der Eisessiglösung des normalen Salzes erhält man beim Verdunsten ebenfalls das saure Salz (Probe b). Aus Alkohol läßt es sich unverändert umkrystallisieren (Probe c). Verreibt man das Salz mit HCl, so wird freie Dibrom-hydrozimtsäure vom Schmp. 199° gebildet (0.1318 g Sbst.: 0.1600 g AgBr. Ber. Br 51.95. Gef. Br 51.66).

a) 0.2170 g Sbst.: 6.25 ccm KOH. — b) 0.2054 g Sbst.: 5.88 ccm KOH. — 0.2077 g Sbst.: 4.2 ccm N (723 mm, 20.5°). — c) 0.1401 g Sbst.: 4.05 ccm KOH.

Ber. 88.63. Gef. a) 88.71, b) 88.17, c) 88.93 Säure.
Ber. N 2.01. Gef. N 2.24.

b) Pyridinsalze von Dicarbonsäuren.

1. Pyridinsalz der Oxalsäure, $HOOC.COOH$, Py.

Man löst wasserhaltige oder wasserfreie Oxalsäure in heißem Pyridin. Beim Erkalten Abscheidung des sauren Salzes in Form farbloser, durchsichtiger Nadeln vom Schmp. 153°. Aus Alkohol unverändert umkrystallisierbar.

a) Pyridinsalz aus wasserhaltiger Säure. 0.1841 g Sbst.: 21.6 ccm KOH. — 0.0942 g Sbst.: 11.1 ccm KOH.

b) Pyridinsalz aus wasserfreier Säure. 0.0921 g Stbst.: 10.8 ccm KOH.

c) Umkrystallisiertes Pyridinsalz. 0.1792 g Stbst.: 21.05 ccm KOH.
Ber. 53.25. Gef. a) 52.80, 53.05, b) 52.75, c) 52.86 Säure.

2. Pyridinsalz der Malonsäure, $2\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, Py.

Aus der konzentrierten, sirupdicken Lösung von Malonsäure in Pyridin Abscheidung farbloser, durchsichtiger Tafeln, die bei ca. 68° schmelzen. Mit HCl gibt das Pyridinsalz freie Malonsäure vom Schmp. $130-132^\circ$. Die Analysen stimmen nur in erster Annäherung auf die angegebene Formel.

0.1027 g Stbst.: 16.4 ccm KOH. — 0.1328 g Stbst.: 18.1 ccm KOH.
Ber. 72.47. Gef. 70.65, 70.88 Säure.

3. Pyridinsalz der Bernsteinsäure, $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, Py.

Aus der Pyridinlösung der Säure scheidet sich das Salz in Form großer, farbloser Prismen und Tafeln aus, die bei 65° schmelzen. An der Luft verwittern die Krystalle fast momentan; neben CaCl_2 verlieren sie in einigen Tagen den gesamten Pyridingehalt.

0.2074 g Stbst.: 20.8 ccm KOH. — 0.1224 g Stbst.: 12.4 ccm KOH.
Ber. 59.89. Gef. 59.17, 59.77 Säure.

0.1909 g einer 14 Tage lang neben CaCl_2 aufbewahrten Probe verbrauchten 32.1 ccm KOH. Gef. 99.20 Säure.

4. Pyridinsalze der Dibrom-bersteinsäure.

$\text{HOOC}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COOH}$, 2 Py und $\text{HOOC}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COOH}$, Py.

Die Angaben in B. 43, 2929 [1910] über die Existenz eines Tripyridinsalzes haben sich als irrtümlich erwiesen. — Läßt man ein Gemenge von Dibrombersteinsäure und überschüssigem Pyridin einen Tag lang bedeckt stehen, so erhält man das normal zusammengesetzte Dipyridinsalz; weißes Pulver, welches in einer Pyridin-Atmosphäre auf Ton getrocknet wird. Neben Phosphorperoxyd verliert das Dipyridinsalz ein Molekül Pyridin und geht so in das schon beschriebene saure Monopyridinsalz über.

0.9154 g des Dipyridinsalzes verloren neben Phosphorperoxyd bis zur Gewichtskonstanz 0.1674 g = 18.3 %; ber. für Abgabe eines Pyridinmoleküls 18.2 %. Das gewichtskonstante Produkt verbrauchte bei der Titration 16.56 ccm NaOH; ber. für Monopyridinsalz 77.74, gef. 76.61 Säure.

5. Pyridinsalze der Fumarsäure,

$\text{HOOC}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$, 2 Py und $\text{HOOC}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$, Py.

a) Darstellung aus Fumarsäure. Löst man Fumarsäure unter schwachem Erwärmen in Pyridin und läßt dann die Lösung erkalten, so scheidet sich das normale Dipyridinsalz in Form farbloser, durchsichtiger, prismatischer Nadeln aus; sie verwittern an der Luft schnell und schmelzen bei ca. 105° zu einer trüben Flüssigkeit, die sich bei ca. 115° unter Bläschenentwicklung klärt.

0.1170 g Sbst.: 8.64 ccm KOH.

Ber. 42.34. Gef. 42.83 Säure.

Aus der heißen, absolut-alkoholischen Lösung des normalen Salzes erhält man beim Abkühlen durchsichtige, tafelförmige bis prismatische, in Wasser gut lösliche Krystalle, die an der Luft nur langsam verwittern; sie sintern bei ca. 125—130° zusammen, schmelzen aber erst, unter Aufschäumen, bei ca. 188°.

Es liegt hier das saure Pyridinsalz der Fumarsäure vor, welches sich in seinen Eigenschaften scharf von dem von Lutz¹⁾ beschriebenen isomeren Bernsteinsäure-pyridiniumbetain (erhalten durch Erhitzen von Maleinsäure mit Pyridin auf höhere Temperatur) unterscheidet. Während sich der in Wasser relativ schwer lösliche Lutzsche Körper auf Zusatz von Bromwasserstoff in Wasser glatt auflöst, gibt das fumar-saure Pyridin in wäßriger Lösung mit Bromwasserstoff sofort eine weiße Fällung von Fumarsäure. Gegen Kaliumpermanganat verhalten sich die beiden Körper ganz im Sinne der angegebenen Formeln. Der Lutzsche Körper ist permanganat-beständig, während das fumar-saure Pyridin eine wäßrige Permanganat-Lösung sofort entfärbt.

saure Fumarsaures Pyridin. 0.1142 g Sbst.: 11.65 ccm KOH; 0.1218 g Sbst.: 12.46 ccm KOH.

Ber. 59.49. Gef. 59.17, 59.33 Säure.

b) Darstellung aus Maleinsäure. Wird Maleinsäure (Schmp. 133—134°) auf dem Wasserbad schnell in Pyridin gelöst und die Lösung sofort abgekühlt, so krystallisieren flache, durchsichtige Nadeln aus, die aus einem Pyridinsalz der Maleinsäure bestehen. Erwärmt man aber die Pyridinlösung der Maleinsäure ca. 10 Minuten lang auf dem Wasserbad — sie bekommt dann einen bräunlichen Stich —, scheiden sich beim Erkalten leicht verwitternde, prismatische Nadeln aus, die identisch mit dem oben beschriebenen Dipyridinsalz der Fumarsäure sind. Ihre wäßrige Lösung gibt auf Zusatz von Salzsäure eine reichliche Fällung von Fumarsäure; beim Umkrystallisieren aus Alkohol gehen sie in das saure Pyridinsalz der Fumarsäure über, welches, so dargestellt, bei ca. 125° weich wird und bei 186—187° unter Zersetzung schmilzt.

Dipyridinsalz. 0.2123 g Sbst.: 15.05 ccm KOH.

Ber. 42.34. Gef. 41.12 Säure.

Monopyridinsalz. 0.1140 g Sbst.: 11.64 ccm KOH.

Ber. 59.49. Gef. 59.22 Säure.

6. Pyridinsalz der Phthalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$, Py.

Man erhält dieses Salz durch Verdunsten einer Lösung von Phthalsäure in Pyridin (Probe a) oder pyridin-haltigem Wasser (Probe b). Farblose Na-

¹⁾ B. 43, 2686 [1910].

deln, die bei 86° schmelzen; ueben Calciumchlorid lassen sie sich wochenlang unverändert aufbewahren (Probe c).

- a) 0.2025 g Sbst.: 16.2 ccm KOH. — b) 0.2374 g Sbst.: 19.1 ccm KOH.
 — c) 0.1723 g Sbst.: 14.0 ccm KOH; 0.2799 g Sbst.: 22.7 ccm KOH.
 Ber. 67.75, gef. a) 66.40, b) 66.80, c) 67.44, 67.30 Säure.

7. Pyridinsalz der Isophthalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$, Py.

Scheidet sich aus der Lösung der Isophthalsäure in Pyridin in Form schöner, farbloser Nadeln aus, die keinen Schmelzpunkt haben. An der Luft und neben Calciumchlorid verwittern sie allmählich unter Abgabe ihres Pyridingehaltes.

- a) 0.0817 g Sbst. (frisch): 6.65 ccm KOH; 0.1314 g Sbst.: 10.7 ccm KOH.
 Ber. 67.75. Gef. 67.54, 67.59 Säure.
 b) 0.1340 g Sbst. (verwittert): 15.8 ccm KOH.
 Gef. 97.87 Säure.

8. Pyridinsalz der Terephthalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$, 2 Py.

Aus der Pyridinlösung der Säure in Form großer, monokliner Prismen, die keinen Schmelzpunkt haben; Aufbewahren neben Pyridin. An der Oberfläche verwittert das Salz fast momentan; es resultiert schließlich reine Terephthalsäure.

- a) 0.2013 g Sbst. (frisch): 12.39 ccm KOH; 0.1741 g Sbst.: 10.69 ccm KOH.
 Ber. 51.23. Gef. 51.08, 50.95 Säure.
 b) 0.1773 g Sbst. (verwittert): 21.25 ccm KOH.
 Gef. 99.45 Säure.

c) Verbindungen der Säuren untereinander¹⁾.

1. Verbindung von Benzoesäure mit Dichlor-essigsäure, $C_6H_5.COOH, CHCl_2.COOH.$

Aus der heißen Lösung der Benzoesäure in Dichlor-essigsäure in farblosen glänzenden Blättchen. Trocknen auf Ton neben Natronkalk. An der Luft längere Zeit ohne Verwitterung haltbar. Die Substanz ist bei 104° klar geschmolzen, beginnt aber schon bei ca. 64° weich zu werden.

- 0.1130 g Sbst.: 0.1306 g AgCl.
 Ber. Cl 28.28. Gef. Cl 28.58.

2. Verbindung von Zimtsäure mit Dichlor-essigsäure, $C_6H_5.CH:CH.COOH, CHCl_2.COOH.$

Aus einer heißen Lösung von Zimtsäure in Dichlor-essigsäure. Farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 84—89°. An der Luft stundenlang unverändert haltbar.

- 0.1245 g Sbst.: 0.1290 g AgCl.
 Ber. Cl 25.63. Gef. Cl 25.62.

¹⁾ Die im allgemeinen Teil erwähnten Verbindungen der Essigsäure und Propionsäure mit Phenyl-isatogen-carbonsäure sollen in anderem Zusammenhang beschrieben werden.

3. Verbindung von Zimtsäure mit Trichlor-essigsäure,
 $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$, $\text{CCl}_3\cdot\text{COOH}$.

Analog wie die obigen Verbindungen dargestellt: Farblose Krystalle, die zur Analyse zwischen Ton abgepreßt werden.

0.2392 g Sbst.: 0.2278 g AgCl.

Ber. Cl 23.18. Gef. Cl 23.56.

4. Verbindung von *p*-Nitro-dichlor-hydrozimtsäure mit
 Essigsäure, $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{COOH}$, $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$.

Zur Darstellung der *p*-Nitrosäure trägt man 5 g Dichlor-hydrozimtsäure in kleinen Anteilen in 75 ccm rauchender Salpetersäure von -10° ein. Dann läßt man die Lösung 30 Minuten lang in der Kältemischung stehen und gießt sie unter Umrühren in Eiswasser. Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Eisessig und Trocknen der abgetrennten, essigsäure-haltigen Krystalle bei 100° ; Ausbeute an reiner Säure vom Schmp. $187-188^\circ$: 4.5 g. Die *para*-Stellung der Nitrogruppe ergibt sich aus der Tatsache, daß die gleiche Säure erhalten wird, wenn man *p*-Nitrozimtsäure-äthylester chloriert und dann sauer verseift.

0.1576 g Sbst.: 8.0 ccm N (21° , 718 mm).

Ber. N 5.32. Gef. N 5.42.

Aus der Eisessiglösung der reinen Säure scheiden sich beim Erkalten glänzende Blättchen aus, die zur Befreiung von anhaftendem Eisessig kurze Zeit neben Natronkalk getrocknet werden; an der Luft, auch neben Natronkalk, verwittern sie allmählich.

Additionsprodukt. 0.1785 g Sbst.: 2.2 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH.

Für 100 g Sbst. Ber. NaOH 24.69. Gef. NaOH 24.65.

Bei 100° getrocknete Substanz. 0.1345 g Sbst.: 1.03 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH.

Für 100 g Sbst. Ber. NaOH 15.15. Gef. NaOH 15.32.

5. Verbindung von *p*-Nitro-dichlor-hydrozimtsäure mit Propion-
 säure, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{COOH}$, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.

Man krystallisiert die reine *p*-Nitrosäure aus heißer Propionsäure um; beim Erkalten Abscheidung glänzender Blättchen von schwach gelber Farbe, die auf Ton neben Natronkalk so lange getrocknet werden, bis der Geruch nach Propionsäure fast verschwunden ist. An der Luft wie auch neben Natronkalk verwittern die Krystalle allmählich.

Additionsprodukt. 0.2483 g Sbst. verloren bei 100° bis zur Gewichtskonstanz 0.0607 g.

Ber. Propionsäure 21.89. Gef. Propionsäure 21.35.

0.1846 g Sbst.: 10.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Für 100 g Sbst. Ber. NaOH 23.66. Gef. NaOH 23.40.

Bei 100° getrocknete Substanz. 0.1261 g Sbst.: 4.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Für 100 g Sbst. Ber. NaOH 15.15. Gef. NaOH 15.23.

6. Verbindung von *p*-Nitro-dibrom-hydrozimtsäure mit Essigsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$, $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$.

Zur Darstellung der *p*-Nitrosäure löst man 5 g Dibrom-hydrozimtsäure in kleinen Portionen in 75 ccm rauchender, auf -10° abgekühlter Salpetersäure und läßt die Lösung 20–30 Minuten lang in der Kältemischung stehen. Dann gießt man sie vorsichtig in Eiswasser, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und krystallisiert ihn aus Eisessig um. Man erhält so schwach gelb gefärbte, essigsäure-haltige Blättchen, die bei $214\text{--}215^\circ$ schmelzen (Ausbeute 4.5 g). An der Luft und auch neben Natronkalk werden die Krystalle allmählich trübe und dann undurchsichtig, indem sie den Essigsäuregehalt verlieren.

Additionsprodukt. 0.5097 g Sbst. verloren bei 100° bis zur Gewichtskonstanz 0.0758 g.

Ber. Essigsäure 14.53. Gef. Essigsäure 14.87.

0.1720 g Sbst.: 1.6 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH. — 0.1342 g Sbst.: 1.25 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH.

Für 100 g Sbst. Ber. NaOH 19.37 g. Gef. NaOH 18.60, 18.63 g.

Bei 100° getrocknete Substanz. 0.1582 g Sbst.: 5.6 ccm N (19.5° , 720 mm).

Ber. N 3.98. Gef. N 3.92.

0.1911 g Sbst.: 1.1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH.

Auf 100 g Sbst. Ber. NaOH 11.33 g. Gef. NaOH 11.51 g.

7. Verbindung von *p*-Nitro-dibrom-hydrozimtsäure mit Propionsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Man krystallisiert die *p*-Nitrosäure aus heißer Propionsäure um. Beim Erkalten Ausscheidung glänzender, gelblich gefärbter Blättchen. Trocknen auf Ton neben Natronkalk, bis der Geruch nach Propionsäure fast verschwunden ist. Beim Liegen an der Luft, wie auch neben Natronkalk, verwittert die Substanz allmählich.

Additionsprodukt. 0.2226 g Sbst. verloren bei 100° bis zur Gewichtskonstanz 0.0388 g.

Propionsäure. Ber. 17.33. Gef. 17.43.

0.1086 g Sbst.: 5.05 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Auf 100 g Sbst. Ber. NaOH 18.73 g. Gef. NaOH 18.60 g.

Bei 100° getrocknete Substanz. 0.1606 g Sbst.: 4.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Auf 100 g Sbst. Ber. NaOH 11.33. Gef. NaOH 11.58.

d) Molekulargewichtsbestimmungen.

1. Phenyl-essigsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$, $M = 136$.

Bestimmung in Benzol nach der Gefriermethode. $k = 49$.				Bestimmung in Benzol mit dem Apparat für strömenden Dampf ¹⁾ . $k = 29.7$.			
Benzol	Substanz	Δt	Mol.	Benzol	Substanz	Δt	Mol.
14.32 g	0.1264 g	0.190°	243.4	8.85 ccm	0.2991 g	0.460°	218.2
13.32 »	0.2912 »	0.432°	246.6	10.80 »	»	0.379°	217.6
				12.50 »	»	0.314°	225.4

2. *d,l*-Mandelsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOH$. $M = 152$.

Bestimmung in Aceton mit dem Apparat für strömenden Dampf. $k = 22.20$.				Bestimmung in Benzol nach der gewöhnlichen Siede- methode. $k = 24.3$.			
Aceton	Substanz	Δt	Mol.	Benzol	Substanz	Δt	Mol.
13.10 ccm	0.2964 g	0.35°	134.5	21.51 g	0.1537 g	0.079°	219.2
14.95 »	»	0.30°	146.7	»	0.2274 »	0.116°	221.4
17.00 »	»	0.20°	146.6				

3. *l*-Mandelsäure, $[\alpha]_D^{21} = -157.0^\circ$.

Bestimmung in Aceton mit dem Apparat für strömenden Dampf. $k = 22.20$.				Bestimmung in Benzol mit dem Apparat für strömenden Dampf. $k = 29.7$.			
Aceton	Substanz	Δt	Mol.	Benzol	Substanz	Δt	Mol.
13.03 ccm	0.3324 g	0.390°	145.0	14.95 ccm	0.1072 g	0.100°	212.9
14.92 »	»	0.330°	149.8	16.90 »	»	0.085°	221.6
16.30 »	»	0.285°	158.8	18.70 »	»	0.075°	227.0
				20.70 »	»	0.067°	229.6

4. *d*-Mandelsäure, $[\alpha]_D^{21} = +149.3^\circ$.
(dargestellt von Rimbauch²⁾).

Bestimmung in Benzol mit dem
Apparat für strömenden
Dampf. $k = 29.7$.

Benzol	Substanz	Δt	Mol.
10.8 ccm	0.1824 g	0.235°	213.4
12.5 »	»	0.199°	217.8
14.3 »	»	0.170°	222.8
16.3 »	»	0.154°	215.8

5. *l*-Acetyl-mandelsäure,
 $[\alpha]_D^{16.3} = -151.6^\circ$. $M = 194$. $F = 96^\circ$.

Bestimmung in Benzol nach
der Gefriermethode
 $k = 49$.

Benzol	Substanz	Δt	Mol.
16.56 g	0.2062 g	0.180°	339.0
16.37 »	0.1741 »	0.150°	347.4
16.37 »	0.4159 »	0.333°	373.8

Zürich, Chemisches Universitätsinstitut im April 1914.

¹⁾ s. hierzu Beckmann, Ph. Ch. **40**, 129 [1902].

²⁾ B. **32**, 2385 [1899].