

# Über die Leitfähigkeit der Amine und Dicarbonsäuren des Pyridins

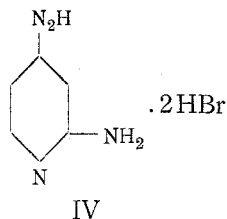
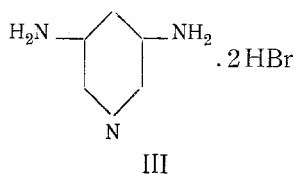
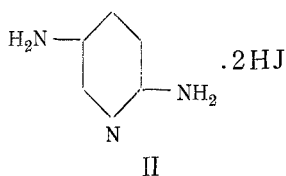
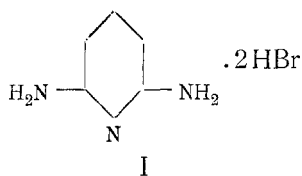
von

Hans Tropsch.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. März 1914.)

Wie vor kurzem<sup>1</sup> gezeigt wurde, läßt sich in den Halogenhydraten der vier bisher bekannten Diaminopyridine, die der Bruttoformel  $(C_5H_7N_3)2HX$  entsprechen, nur in I, II und III die Gesamtmenge der



Halogenwasserstoffsäure mit Phenolphthalein als Indikator titrieren. Das Dibromhydrat des  $\alpha\gamma$ -Diaminopyridins (IV) reagiert dagegen nach Absättigung eines HBr gegen Phenolphthalein neutral.

<sup>1</sup> Hans Meyer und Staffen, Monatshefte für Chemie, 34, 531 (1913); Hans Meyer und H. Tropsch, ebenda, 35, 204, 213 (1914).

Es lag die Vermutung nahe, daß die  $\gamma$ -Aminogruppe diesen stärker basischen Charakter bedinge, umsomehr, als Hans Meyer schon vor längerer Zeit<sup>1</sup> gefunden hat, daß Aminopyridincarbonsäuren, die eine Aminogruppe in  $\gamma$ -Stellung haben, sich bei der Titration ähnlich wie Betaine verhalten, indem sie nur einen Bruchteil des den Carboxylgruppen entsprechenden Quantums Alkali abzusättigen vermögen, während  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aminosäuren sich glatt titrieren lassen.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit der Mono- und Diaminopyridine hat ergeben, daß die Aminopyridine mit  $\gamma$ -ständiger Aminogruppe tatsächlich eine mehr als 100mal so große Dissoziationskonstante besitzen als die anderen Aminopyridine. Dies ist auch deswegen bemerkenswert, da man bisher gewohnt war, die Eigenschaften der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Derivate des Pyridins in Gegensatz zu jenen der  $\beta$ -Derivate zu stellen, wofür ja zahlreiche Beispiele bekannt sind.

Der Eintritt einer zweiten Aminogruppe in die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung des Pyridinkerns ändert die Stärke der Basen nicht wesentlich. Es kann sogar die Dissoziationskonstante etwas kleiner werden, wie dies auch beim *o*-Phenylendiamin beobachtet wurde,<sup>2</sup> das schwächer ist als Anilin.

Die höheren Homologen des Pyridins wie das *s*-Collidin<sup>3</sup> sind bemerkenswerterweise stärkere Basen als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aminopyridin, deren Dissoziationskonstante nur etwa 20 bis 50mal so groß als die des Pyridins<sup>4</sup> ( $k = 2 \cdot 28 \cdot 10^{-9}$ ) ist.

Die Leitfähigkeit der Pyridindicarbonsäuren wurde bis auf die der  $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure von Ostwald<sup>5</sup> gemessen, der gefunden hat, daß die stärksten Dicarbonsäuren diejenigen sind, welche Carboxyl in  $\alpha$ -Stellung enthalten. Hierauf folgen in der Stärke  $\gamma$ - und dann  $\beta$ -Carboxyl. Die von mir gemessene  $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure ist zwar nicht, wie man aus dieser Regel schließen würde, die stärkste, folgt aber gleich nach der Lutidinsäure. Der Grund hierfür ist vielleicht in der eigenartigen

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 21, 935 (1900); 23, 942 (1902).

<sup>2</sup> Journ. Chem. Soc., 79, 863 (1901); 85, 1713 (1904).

<sup>3</sup> Lundén, Affinitätsmessungen, p. 87.

<sup>4</sup> Lundén, l. c.

<sup>5</sup> Ph. Chem., 3, 389 (1889).

gegenseitigen Lage der Carboxylgruppen zu suchen. Ostwald weist auf die ungemeine Höhe der Affinitätskonstanten und die ganz ungewöhnliche Reihenfolge derselben hin.

Die drei Pyridinmonocarbonsäuren sind dagegen sehr schwache Säuren, alle sind schwächer als Benzoesäure. Bezüglich einer Erklärung dieser eigentümlichen Verhältnisse sei auf die frühere Mitteilung von Hans Meyer und H. Tropsch<sup>1</sup> verwiesen.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden, um den Einfluß der Luftkohlendensäure möglichst herabzusetzen, in einem verschließbaren Gefäß ausgeführt.

Die Äquivalentleitfähigkeit für unendliche Verdünnung wurde bei den Basen nach Analogien geschätzt; bei den Säuren wurde der sich aus der Ostwald'schen Regel ergebende Wert zugrunde gelegt. Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers, die  $1 \cdot 8 \cdot 10^{-6}$  betrug, wurde nur bei den Basen in Abzug gebracht. Unter  $k$  ist die aus dem Verdünnungsgesetz berechnete Konstante, wobei  $v$  in Litern ausgedrückt ist, zu verstehen, nicht wie bei Ostwald der 100fache Wert. Bei den Dicarbonsäuren und Diaminen wurde angenommen, daß sie nur wie einbasische Säuren, respektive einsäurige Basen dissoziiert sind; folglich sind hier die Äquivalentleitfähigkeiten gleich den molaren Leitfähigkeiten. Die Temperatur betrug  $25 \cdot 0^\circ$ .

#### $\alpha$ -Aminopyridin.

$$\Lambda_\infty = 237.$$

$v$	$\kappa$	$\Lambda$	$\alpha$	$k$
16	0·0000210	0·336	0·00142	$1 \cdot 3 \cdot 10^{-7}$
32	0·0000169	0·541	0·00229	$1 \cdot 6 \cdot 10^{-7}$

$$k = 1 \cdot 4 \cdot 10^{-7}.$$

#### $\beta$ -Aminopyridin.

$$\Lambda_\infty = 237.$$

$v$	$\kappa$	$\Lambda$	$\alpha$	$k$
8	0·0000155	0·124	0·00052	$3 \cdot 4 \cdot 10^{-8}$
16	0·0000126	0·202	0·00085	$4 \cdot 5 \cdot 10^{-8}$

$$k = 3 \cdot 9 \cdot 10^{-8}.$$

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 35, 216 (1914).

$\gamma$ -Aminopyridin.

$\Lambda_{\infty} = 237.$

$\nu$	$\kappa$	$\Lambda$	$\alpha$	$k$
8	0·000303	2·42	0·0102	$1\cdot31\cdot10^{-5}$
16	0·000215	3·44	0·0145	$1\cdot33\cdot10^{-5}$
32	0·000153	4·90	0·0207	$1\cdot36\cdot10^{-5}$
64	0·000109	6·98	0·0295	$1\cdot40\cdot10^{-5}$
128	0·000076	9·73	0·0410	$1\cdot37\cdot10^{-5}$

$k = 1\cdot3\cdot10^{-5}.$

 $\alpha\alpha'$ -Diaminopyridin.

$\Lambda_{\infty} = 235.$

$\nu$	$\kappa$	$\Lambda$	$\alpha$	$k$
16	0·0000148	0·237	0·00101	$6\cdot4\cdot10^{-8}$

$k = 6\cdot4\cdot10^{-8}.$

 $\beta\beta'$ -Diaminopyridin.

$\Lambda_{\infty} = 235.$

$\nu$	$\kappa$	$\Lambda$	$\alpha$	$k$
8	0·0000268	0·214	0·00091	$1\cdot0\cdot10^{-7}$
16	0·0000172	0·275	0·00118	$0\cdot9\cdot10^{-7}$

$k = 1\cdot0\cdot10^{-7}.$

 $\alpha\gamma$ -Diaminopyridin.

$\Lambda_{\infty} = 235.$

$\nu$	$\kappa$	$\Lambda$	$\alpha$	$k$
8	0·000299	2·39	0·0102	$1\cdot31\cdot10^{-5}$
16	0·000208	3·33	0·0142	$1\cdot28\cdot10^{-5}$
32	0·000146	4·67	0·0199	$1\cdot26\cdot10^{-5}$
64	0·000103	6·59	0·0280	$1\cdot26\cdot10^{-5}$
128	0·000071	9·09	0·0387	$1\cdot22\cdot10^{-5}$

$k = 1\cdot3\cdot10^{-5}.$

 $\alpha\alpha'$ -Pyridindicarbonsäure (Dipicolinsäure).

$\Lambda_{\infty} = 372.$

$\nu$	$\kappa$	$\Lambda$	$\alpha$	$k$
64	0·002682	171·65	0·461	0·00616
128	0·001679	214·9	0·578	0·00618
256	0·001004	257·0	0·691	0·00604
512	0·000575	294·4	0·791	0·00585
1024	0·000316	318	0·856	—
2048	0·000168	344	0·925	—

$k = 0\cdot0062.$

## Lutidinsäure.

$$\Lambda_{\infty} = 372.$$

$\nu$	$z$	$\Lambda$	$\alpha$	$k$
128	0·001741	222·8	0·599	0·00700
256	0·001034	264·7	0·712	0·00688
512	0·000589	301·6	0·811	0·00679
1024	0·000320	327	0·879	0·00625
2048	0·000169	345	0·928	—

$$k = 0·0070.$$

Ostwald, der eine von Weidel dargestellte Säure gemessen hat, findet  $k = 0·0063$ ;<sup>1</sup> die Weidel'sche Säure ist aber aus schon früher<sup>2</sup> angegebenen Gründen nicht rein gewesen. Auch die von Ostwald berechnete Affinitätskonstante zeigt einen Gang.

Die Pyridindicarbonsäuren haben mit dem heute angenommenen Wert für  $\Lambda_{\infty} = 372$  gerechnet folgende Dissoziationskonstanten:

	$k$
Lutidinsäure ( $\alpha\gamma$ ) . . . . .	0·0070
Dipicolinsäure ( $\alpha\alpha'$ ) . . . . .	0·0062
Isocinchomeronsäure ( $\alpha\beta'$ ) . . . . .	0·0045
Chinolinsäure ( $\alpha\beta$ ) . . . . .	0·0032
Cinchomeronsäure ( $\beta\gamma$ ) . . . . .	0·0022
Dinicotinsäure ( $\beta\beta'$ ) . . . . .	0·0016

Herrn Prof. Dr. V. Rothmund, in dessen Laboratorium ich die Leitfähigkeitsmessungen ausführte, sei an dieser Stelle bestens gedankt.

<sup>1</sup> Die Ostwald'schen Zahlen wurden mit dem heute angenommenen Werte (Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen. 3. Aufl., p. 482) für  $\Lambda_{\infty} = 372$  umgerechnet.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 35, 192 (1914).