

0.1648 g Sbst.: 0.4610 g CO₂, 0.1056 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₃. Ber. C 76.51, H 7.38.

Gef. » 76.27, » 7.10.

2.2'-Diäthoxy-dibenzalaceton. Aus dem Natriumsalz des 2.2'-Dioxydibenzalacetons und Methyljodid in ähnlicher Weise dargestellt. Glänzende, gelbe Blättchen, die bei 89° schmelzen.

0.1788 g Sbst.: 0.5119 g CO₂, 0.1064 g H₂O.

C₂₁H₂₂O₃. Ber. C 78.26, H 6.83.

Gef. » 78.08, » 6.61.

2.2'-Dibenzoyloxy-dibenzalaceton. Nach der Schotten-Baumannschen Methode dargestellt. Gelblich-weiße Krystalle. Schmp. 135°.

0.1867 g Sbst.: 0.5395 g CO₂, 0.0742 g H₂O.

C₃₁H₂₂O₅. Ber. C 78.48, H 4.64.

Gef. » 78.69, » 4.41.

Hrn. Dr. Áron Ferencz, der uns bei der Darstellung der beschriebenen Präparate auf das eifrigste unterstützt hat, sagen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank.

Kolozsvár, Juli 1907.

490. L. Tschugaeff und W. Sokoloff: Über einige Komplexverbindungen des optisch-aktiven l-Propylendiamins.

[X. Mitteilung über Komplexverbindungen; aus dem Chemischen Laboratorium der Kais. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 22. Juli 1907.)

Durch die Arbeiten von Biot, Gernez, Walden, Großmann u. a. ist seit längerer Zeit¹⁾ festgestellt worden, daß gewissen Salzen die Eigenschaft zukommt, das Drehungsvermögen optisch-aktiver hydroxylhaltiger Verbindungen in hohem Maße zu beeinflussen. Diese Eigenschaft wird neuerdings auf Komplexbildung zurückgeführt. Andererseits ist von J. H. van't Hoff der Gedanke ausgesprochen worden²⁾, daß die eigentliche Ursache der in Frage kommenden drehungssteigernden Wirkung in der Bildung eigentümlicher cyclisch gebauter Körper zu suchen sei. Diese Ansichten sind seitdem von

¹⁾ Vergl. die Literatur in dem Werke H. Landolts: Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl. 1898.

²⁾ J. H. van't Hoff: Die Lagerung der Atome im Raume. Braunschweig 1894, S. 113. A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 139. Über den Einfluß der Ringbindung auf das Drehungsvermögen der organischen Verbindungen vergl. in dem eben zitierten Buche Werners S. 137 ff.

dem einen von uns¹⁾ weiter entwickelt und mit dem Verhalten einer Reihe cyclischer Komplexverbindungen in Beziehung gebracht worden.

Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, an einigen möglichst beständigen cyclisch gebauten Komplexverbindungen den Einfluß der Ringbindung auf das Drehungsvermögen näher zu verfolgen. Da derartige Verbindungen vor allem in den Metallderivaten gewisser organischer Diamine²⁾ vorliegen, so haben wir uns entschlossen, mit dem Studium einiger Repräsentanten dieser Verbindungsklasse zu beginnen.

In dieser Mitteilung soll über die Ergebnisse kurz berichtet werden, welche wir bei der Untersuchung einiger Derivate des optisch-aktiven *l*-Propylendiamins³⁾ erhielten.

Das zu unseren Versuchen benutzte Diamin haben wir uns nach dem Vorgang von Baumann⁴⁾ aus der inaktiven⁵⁾ Base durch 9–10-faches Umkrystallisieren des entsprechenden Bitartrats dargestellt. Der Schmelzpunkt des resultierenden Bitartrats lag schließlich bei 143° (Baumann fand 141°). Die aktive Base wurde sodann in das Chlorhydrat übergeführt, aus letzterem durch Kali in Freiheit gesetzt, sukzessive mit geschmolzenem Kalihydrat und mit Bariumoxyd getrocknet und schließlich über Natrium destilliert; Sdp. 121°.

Die Analyse des so gereinigten Präparats ergab auf die wasserfreie Base stimmende Zahlen.

0.0718 g Sbst.: 0.0943 g H₂SO₄ (Indicator: Methylorange).

Ber. OH-Ionen 45.87. Gef. OH-Ionen 45.55.

Folgende physikalische Konstanten⁶⁾ wurden für dasselbe ermittelt:

$$d_4^{23} = 0.8633. \quad [\alpha]_D = -28.04^\circ. \quad [M]_D = -20.79^\circ.$$

¹⁾ L. Tschugaeff, Journ. für prakt. Chem. N. F. **75**, 153.

²⁾ Der cyclische Bau dieser Verbindungen wird jetzt ziemlich allgemein (z. B. von S. Jörgensen und A. Werner) angenommen und läßt sich in viel überzeugenderer Weise begründen, als die Konstitution der im obigen erwähnten, von hydroxylhaltigen Körpern derivierenden Komplexverbindungen.

³⁾ Die entsprechenden Verbindungen des racemischen Propylendiamins sind zum Teil bereits von A. Werner und seinen Schülern (Ztschr. f. anorgan. Chem. **21**, 201) dargestellt und beschrieben worden. Die Kobaltderivate des inaktiven Propylendiamins sind später von A. Werner, P. Pfeiffer und von ihren Schülern studiert worden.

⁴⁾ Diese Berichte **28**, 1179 [1895].

⁵⁾ Es wurde das käufliche Kahlbaumsche Präparat verwendet.

⁶⁾ Die von Baumann (a. a. O.) dargestellte Linksbasis zeigte ein wesentlich kleineres Drehungsvermögen und höheres spezifisches Gewicht:

$$[\alpha]_D = -20.96^\circ. \quad d_4^{24.3} = 0.91186.$$

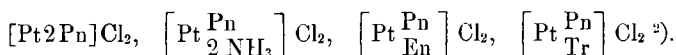
Da Baumann die freie Base nicht analysiert zu haben scheint, so wäre es vielleicht möglich, daß er das Monohydrat des Propylendiamins in den Händen gehabt hat.

Zur näheren Charakteristik des *l*-Propylendiamins haben wir noch sein Chlorhydrat, $C_3H_7(NH_2)_2 \cdot 2HCl$, und zwar durch Sättigen der wäßrig-alkoholischen Lösung der Base mit Salzsäure und Ausfällen mit Äther-Alkohol dargestellt.

Der Schmelzpunkt der analysenreinen, bei 100° getrockneten Substanz lag bei 240° . In wäßriger Lösung zeigte dieselbe schwache Linksdrehung:

$$[\alpha]_D = -4.04^\circ. \quad [M]_D = -59.35^\circ. \quad (t = 25^\circ, p = 19.92. \quad d_4^{25} = 1.0575)^1).$$

Von den Komplexverbindungen des *l*-Propylendiamins haben wir in erster Linie die folgenden durch ihre große Beständigkeit sich auszeichnenden Platinderivate untersucht:



Wir erhielten diese Verbindungen durch Wechselwirkung von *cis*-Di-chlor-*l*-propylendiaminplatin, $[PtPnCl_2]^3$ (bei Wasserbadwärme in wäßriger Lösung) mit den berechneten Mengen der entsprechenden Basen (*l*-Propylendiamin, bezw. Ammoniak, Äthylendiamin und Trimethylendiamin).

Die resultierende Flüssigkeit wurde in der Regel auf dem Wasserbade (event. in vacuo) eingeeengt, mit starkem Alkohol bezw. Äther-Alkohol gefällt und durch Umkrystallisieren aus etwas verdünntem Weingeist gereinigt.

Auf ähnliche Weise haben wir auch die Palladiumverbindung $[Pd2Pn]Cl_2^4$ aus K_2PdCl_4 und *l*-Propylendiamin dargestellt. Schließlich haben wir noch ein Nickelderivat des *l*-Propylendiamins, $[Ni3Pn]Cl_2$, untersucht, welches sich durch einfaches Zusammenbringen der Komponenten in konzentrierter, wäßrig-alkoholischer Lösung leicht erhalten läßt. Die Reinheit der sämtlichen von uns untersuchten Verbindungen ist durch entsprechende Analysen kontrolliert worden. Die eingehende Beschreibung dieser Verbindungen soll an

¹⁾ Es bedeutet hierbei (ebenso wie im folgenden) *p* die Gewichts-konzentration, *d* das spez. Gewicht der Lösung, *t* die Temperatur, $[\alpha]_D = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d}$ das spezifische Drehungsvermögen und $[M]_D$ die Molekularrotation für die Natriumlinie D.

²⁾ Pn = Propylendiamin, En = Äthylendiamin, Tr = Trimethylendiamin.

³⁾ Diese Verbindung wurde durch Wechselwirkung von Kaliumplatinchlorür (5 g) mit *l*-Propylendiamin (1 g) in wäßriger (8–10-proz.) Lösung erhalten.

⁴⁾ Als Zwischenprodukt tritt in diesem Falle das Analogon des Magnus-schen Salzes, $[Pd2Pn]PdCl_4$, auf. Die schwer lösliche Verbindung läßt sich leicht auswaschen und wird dann mit der berechneten Menge Propylendiamin (1 Mol) weiter verarbeitet.

anderer Stelle nach dem Abschluß der ganzen von uns geplanten Arbeit erfolgen, und wir beschränken uns deshalb auf die Angabe der von uns ermittelten physikalischen Konstanten, welche in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt sind.

Substanz	p	d_4^{25}	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$\mu_v = 1000^2)$
$l\text{-Pn} = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array}$	—	0.8633 ¹⁾	— 28.04°	— 20.79°	—
$\text{Pn} \cdot 2\text{HCl}$	19.92	1.0575	— 4.04°	— 59.4°	—
$[\text{Pt} \cdot 2\text{Pn}] \text{Cl}_2$	16.61	1.0958	+ 46.37°	+ 192.0°	241.1
$\left[\text{Pt} \begin{array}{c} \text{Pn} \\ 2\text{NH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}_2$	17.47	1.1141	+ 25.17°	+ 94.14°	260.5
$\left[\text{Pt} \begin{array}{c} \text{Pn} \\ \text{En} \end{array} \right] \text{Cl}_2$	19.08	1.1195	+ 24.07°	+ 96.28°	—
$\left[\text{Pt} \begin{array}{c} \text{Pn} \\ \text{Tr} \end{array} \right] \text{Cl}_2$	13.09	1.0747 ³⁾	+ 23.60°	+ 97.70°	241.3
$[\text{Pd} \cdot 2\text{Pn}] \text{Cl}_2$	17.68	1.0772	+ 79.25°	+ 258.1°	247.1
$[\text{Ni} \cdot 3\text{Pn}] \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	11.04	1.0253	+ 14.13°	+ 54.9°	—

Bei der Durchsicht der in dieser Tabelle enthaltenen Daten tritt der Einfluß der Ringbindung auf das optische Drehungsvermögen in sehr deutlicher Weise hervor. Das reine *l*-Propylendiamin, ebenso wie sein Chlorhydrat (bzw. das *l*-Propylendiammoniumion) zeigen Linksdrehung; die sämtlichen cyclisch gebauten Komplexverbindungen der Base zeigen dagegen starke Rechtsdrehung.

Vergleicht man ferner die Molekularrotationen der einzelnen Verbindungen und zieht in erster Linie die Platinderivate in Betracht, so sieht man, daß die Rotationsgröße durch die Anzahl der Propylendiaminmoleküle im komplexen Molekül bestimmt wird⁴⁾ und von der Natur der inaktiven Komponente annähernd unabhängig ist.

¹⁾ $t = 23^\circ$.

²⁾ $\mu_v = 1000$ bedeutet die Molekularleitfähigkeit bei der Verdünnung von 1000 l. Die übrigen Bezeichnungen sind die früheren. Lösungsmittel: Wasser. $t = 25^\circ$.

³⁾ Die Messung an der Tripropylendiaminnickelverbindung ist bei Auerlicht ausgeführt worden.

⁴⁾ Diese Beziehungen erinnern gewissermaßen an das bekannte Prinzip der optischen Superposition, namentlich wenn man die Verbindung 1 mit 2 und 3 vergleicht. Vergl. hierüber Guye und Gautier, Ztschr. für physikal. Chem. 58, 659 [1907].

1. $[\text{Pt } 2\text{Pn}] \text{Cl}_2 \cdot [\text{M}]_{\text{D}} = 2 \times 96.0^\circ$.
2. $\left[\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Pn} \\ \text{En} \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}_2 \cdot [\text{M}]_{\text{D}} = 96.28^\circ$.
3. $\left[\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Pn} \\ \text{Tr} \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}_2 \cdot [\text{M}]_{\text{D}} = 97.70^\circ$.
4. $\left[\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Pn} \\ 2\text{NH}_3 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}_2 \cdot [\text{M}]_{\text{D}} = 94.14^\circ$.

Wie leicht ersichtlich, macht die Molekularrotation der Verbindung 1 (mit 2 Pn-Molekülen) fast genau das zweifache der entsprechenden Größe der drei letzten Verbindungen aus¹⁾.

Vergleicht man andererseits die Platinkomplexe mit denjenigen der beiden anderen Metalle, Pd und Ni, so sieht man sofort, daß die chemische Natur des Metallatoms (Zentralatom nach A. Werner) auf die numerische Größe des Drehungsvermögens ebenfalls einen sehr merklichen Einfluß auszuüben vermag.

In unserem Falle kommt die bedeutendste drehungssteigernde Wirkung dem Palladiumatom, die geringste dem Nickelatom zu.

Diese Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt. Vor allem sollen entsprechende Versuche angestellt werden, um das optische Verhalten cyclischer und nicht cyclischer Komplexverbindungen unter einander vergleichen zu können.

Moskau, im Juni 1907.

491. O. Anselmino: Isomerie bei Schiffischen Basen.

(Eingegangen am 20. Juli 1907.)

In einer früheren Mitteilung²⁾ habe ich gezeigt, daß das Anil des *p*-Homosalicylaldehyds in zwei Formen auftritt, einer gelben und einer roten, die durch Krystallisation bei bestimmten Temperaturen beliebig in einander übergeführt werden können, und daß ferner die Umwandlung der trocknen Substanz wohl von gelb in rot durch Wärmezufuhr möglich ist, daß aber nicht durch extreme Kälte das rote Produkt gelb wird.

Ebenso wie Wärme wirkt auch Druck; versucht man z. B. aus der gelben Substanz Pastillen zu pressen, so erhält man je nach dem

¹⁾ Ob auch bei Pd- und Ni-Verbindungen ähnliche Beziehungen vorhanden sind, konnten wir vorläufig nicht ermitteln, da es uns noch nicht gelang, von diesen Metallen gemischte Komplexverbindungen abzuleiten.

²⁾ Diese Berichte **38**, 3989 [1905].