

5. L. Tschugaeff und W. Sokoloff:
Über das *d*-Propylendiamin und über einige Derivate der
optisch-aktiven Propylendiamine.

[XVI. Mitteilung über Komplexverbindungen.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1908.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ haben wir über das *l*-Propylendiamin und über einige Komplexverbindungen desselben berichtet. Wir erlauben uns nun heute, zunächst unsere früheren Angaben über die *l*-Base durch die Beschreibung einer von dieser Base derivierenden Kobaltverbindung, das Kobalti-tri-*l*-propylendiaminjodid, $[\text{Co}3(\textit{l})\text{Pn}]\text{J}_3$, zu ergänzen, und in zweiter Linie über die Darstellung des noch unbekannten *d*-Propylendiamins und über einige seiner Derivate kurz Mitteilung zu machen.

I.

Das zu unseren Versuchen angewandte *l*-Propylendiamin wurde nach dem bereits angegebenen Verfahren²⁾ dargestellt; es wurde mit denselben physikalischen Konstanten wie früher erhalten²⁾. Um sicher zu sein, daß bei unserer Arbeitsweise die Spaltung tatsächlich zu Ende geht, haben wir eine größere Menge durch 10-maliges Umkrystallisieren gereinigten *l,d*-Bitartrates in zwei Teile geteilt; aus dem ersten Anteile wurde die Base unmittelbar in Freiheit gesetzt, und der zweite zunächst noch 5-mal aus heißem Wasser umkrystallisiert und erst dann auf freie Base verarbeitet.

Der Drehungswinkel der reinen, über Natrium destillierten Base (im Rohr von 100 mm Länge) erwies sich in beiden Fällen als fast genau gleich: -25.64° und -25.60° .

Für das durch 15-maliges Umkrystallisieren gereinigte Präparat wurden folgende Konstanten ermittelt:

$$\text{Sdp. } 120.5^\circ. \quad d_4^{25} = 0.8588. \quad [\alpha]_D = -29.70. \quad [M]_D = -22.02.$$

Die Darstellung des Jodids, $[\text{Co}3\text{Pn}]\text{J}_3$ geschah nach den Angaben von Pfeiffer und Gaßmann³⁾ durch Einwirkung von *l*-Propylendiamin auf Chlorpurpureokobaltchlorid bei Wasserbadwärme in wäßriger Lösung und durch nachträgliches Ausfällen mit Jodkalium.

¹⁾ Vergl. I. Mitteilung, diese Berichte **40**, 3461 [1907].

²⁾ Diese Berichte **40**, 3462 [1907]. Den daselbst für das freie *l*-Diamin angegebenen Zahlen haftet leider ein Rechenfehler an. Die richtig ausgeführte Rechnung ergibt:

$$[\alpha]_D = -29.65^\circ. \quad [M]_D = -21.99^\circ. \quad [d]_4^{23} = 0.8612.$$

³⁾ Pfeiffer und Gaßmann, Ann. d. Chem. **346**, 64 [1906].

Das aus heißem Wasser umkrystallisierte Salz bildet braungelbe, Nadelchen, es enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

0.3770 g Sbst. verloren bei 100° 0.0436 g an Gewicht. — 1.3173 g Sbst. verloren 0.09499 g.

$[\text{Co}3\text{Pn}]\text{J}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 5.16. Gef. H_2O 4.96, 5.22.

Eine parallel mit racemischem Jodid ausgeführte Krystallwasserbestimmung ergab im Einklang mit den Angaben von Pfeiffer und Gaßmann den Gehalt von nur 1 Molekül Wasser.

Auch in Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse besteht zwischen dem aktiven und dem racemischen Salze ein bedeutender Unterschied, und zwar erwies sich (bei mittlerer Temperatur) das aktive Salz als das bei weitem löslichere. Eine bei 25° gesättigte Lösung enthält im Fall des aktiven Salzes 11.36%, im Fall des racemischen dagegen nur 5.98% des entsprechenden Jodids. Das optische Drehungsvermögen¹⁾ konnte nur für rote Strahlen bestimmt werden, da die übrigen durch die Substanz zu stark absorbiert werden.

$[\alpha]_D = +23.63^\circ$; $[\text{M}]_D = +156.4^\circ$. ($p = 3.38\%$; $d_4^{25} = 1.0156$)²⁾.

Auch bei diesem Derivat des dreiwertigen Kobalts findet somit Wechsel der Drehungsrichtung im Vergleich zum ursprünglichen Diamin statt, was ebenso wie bei den entsprechenden Platin-, Palladium- und Nickelverbindungen, vor allem mit der Ringbildung in kausalem Zusammenhang zu stehen scheint.

II.

Zur Darstellung des *d*-Propylendiamins haben wir uns des schönen, von W. Marckwald³⁾ vorgeschlagenen Verfahrens bedient, indem wir racemisches Propylendiamin bezw. die an *d*-Diamin bereits ziemlich reiche Base in das *l*-Bitartrat überführten und das *d*-Propylendiamin-*l*-bitartrat durch mehrmaliges Umkrystallisieren reinigten. Benutzt man als Ausgangsprodukt den als unkrystallisierbaren Sirup hinterbleibenden Rückstand von der Bereitung der *l*-Base, welcher der Hauptsache nach aus (allerdings noch sehr unreinem) *d*-Bitartrat der *d*-Base besteht, so wird am zweckmäßigsten folgendermaßen verfahren: Das sirupöse Bitartrat wird zunächst durch Hinzufügen von Kaliumchlorid von Weinsäure befreit, das Filtrat vom ausgeschiedenen Wein-

¹⁾ Es wurde ein bei 100° entwässertes Präparat benutzt.

²⁾ Es bedeutet hierbei, wie üblich, *p* die Gewichtskonzentration, *d* das spez. Gewicht der Lösung, *t* die Temperatur, *l* die Länge der Beobachtungsröhre, $[\alpha]_D = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d}$, das spezifische und $[\text{M}]_D$, das molekulare Drehungsvermögen für die Natriumlinie D, α den unmittelbar beobachteten Drehungswinkel.

³⁾ Diese Berichte **29**, 43 [1896].

stein stark eingeeengt und die Base durch Kali in Freiheit gesetzt. Letztere zeigte in einem Versuche nach sorgfältigem Trocknen und Destillieren über Natrium den Drehungswinkel $+20.44^\circ$ ($l = 100$ mm). Nun wurde die Rohbase (1 Mol.) mit *l*-Weinsäure (2 Mol.) versetzt, das erhaltene Bitartrat 5-mal aus heißem Wasser fraktioniert ¹⁾ und sodann die freie Base auf die eben angegebene Weise (mit Hilfe von Chlorkalium und Kali) isoliert. Sie zeigte nach zweimaliger Destillation über Natrium den Siedepunkt 120.5° und die folgenden Konstanten:

$$[\alpha]_D = +29.78^\circ; d_4^{25} = 0.8584.$$

Bei einem zweiten, auf ganz ähnliche Weise dargestellten Präparat haben wir gefunden:

$$[\alpha]_D = +29.47^\circ; d_4^{25} = 0.8605.$$

Das spezifische Drehungsvermögen des *d*-Propyldiamins stimmt somit mit demjenigen der *l*-Base bis auf die Drehungsrichtung fast genau überein, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

<i>l</i> -Diamin ²⁾ . . .	$[\alpha]_D - 29.68^\circ$	$[M]_D - 22.01^\circ$	$d_4^{25} 0.8588$	$t 25^\circ$
<i>d</i> -Diamin ²⁾ . . .	$[\alpha]_D + 29.63^\circ$	$[M]_D + 21.97^\circ$	$d_4^{25} 0.8595$	$t 25^\circ$

Zur näheren Charakteristik des *d*-Diamins haben wir das Platonid-*d*-propyldiamin-chlorid und zwar in ganz ebensolcher Weise dargestellt, wie es bei dem entsprechenden Derivat des *l*-Diamins angegeben worden ist. Die aus etwas verdünntem Alkohol unkrystallisierte Substanz wurde schließlich bis zur Gewichtskonstanz bei 100° getrocknet. Ihr optisches Drehungsvermögen haben wir mit Hilfe der Landoltschen Filter³⁾ für verschiedene Spektralregionen ermittelt:

$$[\text{Pt } 2 (\text{d-}) \text{Pn}] \text{Cl}_2. p = 8.27; d_4^{25} = 1.0445.$$

Spektral- farbe	rot	gelb (Linie D)	grün	hellblau	dunkelblau
$[\alpha]$	-35.33°	-46.45°	-59.89°	-67.88°	-92.79°
$[M]$	-146.3°	-192.3°	-248.0°	-281.3°	-384.2°

Wie zu erwarten, dreht die Substanz die Ebene des polarisierten Lichtstrahles in der entgegengesetzten Richtung wie das ursprüngliche

¹⁾ Der Schmelzpunkt des Bitartrates betrug 143° . In einem Versuch haben wir aus 16.5 g unreinem *d*-Diamin ca. 6 g ganz reine Rechtsbase erhalten.

²⁾ Mittelwerte.

³⁾ Mit Ausnahme vom gelben Licht, in dem wir uns in diesem Falle des Natriumlichtes bedienten.

Propylendiamin, und zwar stimmt die numerische Größe der spezifischen Drehung $[\alpha]_D = -46.45^\circ$ fast genau mit derjenigen überein, welche wir früher für die entsprechende Antipode und die Spektrallinie D gefunden haben, nämlich $[\alpha]_D = +46.37^\circ$.

Um das Verhalten der beiden Antipoden unter einander, sowie auch mit der entsprechenden racemischen Verbindung weiter vergleichen zu können, haben wir noch die Löslichkeit dieser drei Verbindungen in verdünntem Alkohol bestimmt und hierbei für die beiden Antipoden fast übereinstimmende Zahlen gefunden, wogegen sich die Löslichkeit der racemischen Verbindung auch in diesem Falle als bedeutend kleiner erwies.

Gew.-Prozente Alkohol	Pt-Verbindung des <i>l</i> -Diamins	Pt-Verbindung des <i>d</i> -Diamins	Pt-Verbindung des <i>rac.</i> Diamins
64.8	13.74	—	3.42
81.9	3.35	—	1.18
90.0	1.34	—	0.58
94.8	0.72	0.76	0.30

Wie ersichtlich ¹⁾, steigen die Löslichkeitswerte mit der Verdünnung des Alkohols an. Auch die Löslichkeitsunterschiede zwischen den racemischen und den aktiven Verbindungen verändern sich in demselben Sinne.

Durch Umsetzung des Plato-di-*d*-propylendiamin-chlorids mit der theoretischen Menge Silbernitrat läßt sich unschwer das Nitrat der komplexen Base $[\text{Pt } 2 \text{ Pn}] (\text{NO}_3)_2$ erhalten. Für ein bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Präparat wurde die spezifische Drehung ermittelt:

$$p = 8.36; d_1^{25} = 1.0465; [\alpha]_D = -40.55^\circ; [\text{M}]_D = -189.4^\circ.$$

Für die Molekularrotation bekommt man somit fast genau dieselbe Zahl wie beim Chlorid $[\text{Pt } 2 \text{ Pn}] \text{Cl}_2$, was vom Standpunkte des bekannten Oudemans-Landoltschen Gesetzes ²⁾ auch ganz verständlich erscheint.

Moskau/St. Petersburg, im November 1908.

¹⁾ Die in der Tabelle enthaltenen Löslichkeitswerte geben die Gewichtsmengen Substanz (in Gramm) an, die in 100 g Lösung enthalten sind. Die Bestimmungen sind in einem Thermostaten bei 25° ausgeführt worden.

²⁾ Vergl. H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen (1898), S. 191.