

Wenn man sich längere Zeit mit den Oxydationsproducten der Phosphine beschäftigt, so gelangt man unabweislich zu dem Schlusse, dass die Phosphinsäuren nur die Endglieder der Umwandlung der Phosphine sind, denen die Bildung anderer sauerstoffärmerer Körper vorangeht. Man wird auf diese Weise zur Annahme der Existenz von phosphinigen Säuren geführt, welche zu den Phosphinsäuren in derselben Beziehung stehen, wie die phosphorige zu der Phosphorsäure.

Bereits sind zahlreiche Versuche zur Isolirung der phosphinigen Säuren angestellt worden; ich unterlasse es sie schon heute eingehender zu besprechen; nur sei hier noch bemerkt, dass sich im Verlaufe dieser Untersuchung einige willkommene Fingerzeige hinsichtlich der Constitution der phosphorigen Säure ergeben haben, deren Andeutungen weiter verfolgt werden müssen, ehe man ein deutliches Bild der hier in Sicht tretenden Erscheinungen gewinnen kann.

Schliesslich sei es mir gestattet der werthvollen Hülfe zu gedenken, welche mir Herr Dr. E. Mylius, wie bei so vielen anderen Gelegenheiten, so auch im Verlaufe meiner Untersuchungen über die Phosphorkörper mit einer Sachkenntniss, einer Ausdauer und Hingebung geleistet hat, welche mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben werden.

98. A. W. Hofmann: Ueber das Propylendiamin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXXXIII.)

Wie ich bereits in einer früheren Sitzung der Gesellschaft erwähnt habe¹⁾, bin ich durch die Darstellung grösserer Mengen von Aethylen-diamin aus den Rückständen der Chloralfabrikation veranlasst worden, das Studium der Aethylenbasen im Allgemeinen wieder aufzunehmen, um diese Untersuchung zu einem Abschluss zu bringen. Im Durchblättern älterer Arbeits-Journale fand ich bei dieser Gelegenheit einige Aufzeichnungen über unvollendet gebliebene Versuche, die Homologen des Aethylen in anderen höheren Reihen und zumal das Propylendiamin darzustellen. Der Güte meines Freundes, des Herrn Dr. Oppenheim, der mir eine sehr erhebliche Menge reinen, bei seinen Versuchen über die Propylenreihe als Nebenproduct gewonnenen, aus Glycerin stammenden Propylenbromids zur Fortsetzung dieser Versuche hat überlassen wollen, verdanke ich's, dass ich heute über das Propylendiamin etwas Näheres mittheilen kann.

Einwirkung des Ammoniaks auf das Propylenbromid. Nachdem einige Vorversuche in zugeschmolzenen Röhren gelehrt hatten, dass sich

¹⁾ Hofmann, diese Berichte IV, 666 und V, 240.

das Propylenbromid dem Ammoniak gegenüber gerade so wie das Aethylenbromid verhält, wurden grössere Mengen des Bromids mit einem Ueberschusse von alkoholischem Ammoniak in einem emailirten Digestor drei bis vier Tage lang bei 100° digerirt, bis sich in einer herausgenommenen Probe auf Zusatz von Wasser kein Propylenbromid mehr ausschied.

Ein Theil der Flüssigkeit wurde alsdann von dem ausgeschiedenen Bromammonium abfiltrirt und mit Silberoxyd digerirt. Es entstand eine stark alkalische Flüssigkeit, in welcher nach dem Verjagen des Alkohols und Ammoniaks, Platinchlorid einen hellgelben, flockigen, in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag hervorbrachte, von dessen näherer Untersuchung Abstand genommen wurde, da es sich im Augenblicke nur darum handelte, die völlige Analogie der Erscheinungen in der Aethylen- und Propylenreihe festzustellen.

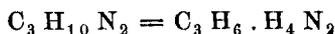
In der anderen Hälfte des alkoholischen Digestionsproducts wurde alsdann ein Ueberschuss von festem Kalihydrat aufgelöst und die Flüssigkeit zur Entfernung des Alkohols und des Ammoniaks eine Zeitlang in einer Retorte auf dem Wasserbade erhitzt. Man erhielt, als die Destillation nach Verjagung des Ammoniaks weiter fortgesetzt wurde eine ölige Flüssigkeit, welche etwa bei 120° siedete, mit Salzsäure versetzt, zu einem schön krystallisirenden Salze eindampfte und mit Platinchlorid ein schönes Chloroplatinat lieferte. Die weiter unten anzuführenden Analysen sowohl des salzsauren Salzes als auch der Platinverbindung zeigten, dass hier in der That das Propyldiamin vorlag.

Nachdem das Propyldiamin überdestillirt war, stieg die Temperatur beinahe schnell auf 200° und alsdann langsam noch weit darüber hinaus, es gingen schwerflüssige Basen, offenbar secundäre und tertiäre Diamine und vielleicht gar Triamine, über, auf deren Untersuchung verzichtet wurde.

Zur genaueren Untersuchung des Propyldiamins wurden nunmehr grössere Mengen der Base dargestellt, und für diesen Zweck, neben dem aus Glycerin gewonnenen, auch grössere Mengen Propylenbromid angewendet, welches durch Erhitzen von Amylalkoholdampf in glühenden Röhren und Behandlung des gebildeten Gases mit Brom erhalten worden war.

Propyldiamin. Versucht man die durch Fractionirung aus dem Rohproducte der Reaction ausgeschiedene Base durch Kalihydrat zu entwässern, so erkennt man bald, dass, gerade wie bei dem Aethyldiamin, das Wasser auch hier durch die Alkalihydrate nicht vollständig entfernt werden kann. Man liess deshalb alsbald metallisches Natrium auf das in einem kleinen Siedekolben befindliche Hydrat einwirken. Die anfangs sehr heftige Wasserstoffentwicklung erlahmte bald, begann aber von Neuem, als der Kolben im Paraffinbade auf

150—160° erhitzt wurde. Als sich die Gasentwicklung auch jetzt wieder, in Folge der Bildung von viel Natriumhydrat, verlangsamte, wurde das Diamin im trockenen Wasserstoffstrom überdestillirt und die Flüssigkeit mit einer neuen Menge von Natrium digerirt. Erst nachdem man diese Reihenfolge von Operationen noch zweimal wiederholt hatte, übte metallisches Natrium keine Einwirkung mehr aus, und die nunmehr bei 119—120° siedende Flüssigkeit erwies sich als chemisch reines Propylendiamin. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

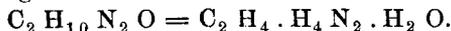
| | Theorie. | | Versuch. |
|-----------------|----------|--------|----------|
| C ₃ | 36 | 48.64 | 48.51 |
| H ₁₀ | 10 | 13.52 | 13.73 |
| N ₂ | 28 | 37.84 | — |
| | 74 | 100.00 | |

Die Formel wurde überdies durch eine Gasvolumengewichtsbestimmung bestätigt, welche in der mit Wasserdampf umhüllten Barometerleere genommen wurde.

| | Theorie. | Versuch. |
|-----------------|----------|----------|
| Gasvolumgewicht | 37 | 36.83 |

Das wasserfreie Propylendiamin ist eine farblose, durchsichtige, nicht ganz leichtbewegliche Flüssigkeit von 0.878 Vol. Gew. bei 15°, welche mit ausserordentlicher Begierde Feuchtigkeit anzieht. Die Hydratbildung erfolgt mit solcher Schnelligkeit, dass sich ein mit Propylendiamin benetzter Glasstab, mit feuchter Luft in Berührung gebracht, in Nebel einhüllt. Mit ähnlicher Heftigkeit verbindet es sich mit der Kohlensäure; ein Tropfen Base hat sich an der Luft schon nach kurzer Frist in Carbonat verwandelt. Auffallend ist der niedrige Siedepunkt des wasserfreien Propylendiamins; es siedet in der That nur um 3° höher als das homologe Aethylendiamin, dessen Siedepunkt bei 117° liegt.

Propylendiaminhydrat. Das primäre Diamin der Aethylenreihe fixirt bekanntlich 1 Mol. Wasser; das durch längere Digestion mit Kalihydrat so weit als möglich entwässerte Aethylendiamin hat die Zusammensetzung



Es schien von Interesse zu erfahren, ob das Hydrat des Propylendiamins eine ähnliche Constitution besitze. Propylendiaminhydrat, welches längere Zeit mit Kalihydrat in Berührung gewesen war, zeigt merkwürdiger Weise fast denselben Siedepunkt, wie die wasserfreie Base. Die bei der Analyse gewonnenen Zahlen entsprechen nicht der von der Analogie angedeuteten Verbindung, sondern führen zu der Annahme, dass hier eine Verbindung von 2 Mol. Propylendiamin mit 1 Mol. Wasser vorliege. Die Formel

$C_6 H_{22} N_4 O = 2 [C_3 H_6 \cdot H_4 N_2] \cdot H_2 O$
 verlangt folgende Werthe:

| | Theorie. | | Versuch. | |
|----------|----------|--------|----------|------|
| | | | I. | II. |
| C_6 | 72 | 43.33 | 43.18 | — |
| H_{22} | 22 | 13.25 | 13.3 | — |
| N_4 | 56 | 33.73 | — | 34.2 |
| O | 16 | 9.64 | — | — |
| | 166 | 100.00 | | |

Bei der Gasvolumengewichtsbestimmung wurde die Zahl 26.7 beobachtet. Nimmt man an, dass sich bei der Dissociation 6 Vol. Gas bilden, so würde sich das Volumgewicht eines solchen Gasgemenges zu $\frac{166}{6} = 27.6$ berechnen. Ich lasse es dahingestellt sein, ob hier wirklich eine chemische Verbindung vorliegt.

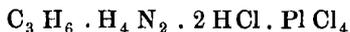
Propylendiamin-Salze. Es sind nur wenige Versuche mit denselben angestellt worden.

Das *Propylendiamin-Chlorhydrat* krystallisirt aus Wasser in schönen, langen, weissen, ausserordentlich löslichen Nadeln, welche schon einige Grade über 100^0 schmelzen. Das Salz ist sehr hygroskopisch. Auch in Alkohol löst es sich, obwohl weniger leicht. Es hat die Zusammensetzung



| | Theorie. | Versuch. |
|-------|----------|----------|
| Chlor | 48.29 | 48.05 |

Platinsalz. Das salzsaure Salz liefert nur in concentrirter Lösung einen Niederschlag mit Platinchlorid. Beim Vermischen mässig concentrirter Flüssigkeiten setzen sich nach einiger Zeit vierseitige Täfelchen von grosser Schönheit ab. Sie sind ungleich löslicher als das Platinsalz des Aethylendiamins. Die Formel



verlangt

| | Theorie. | Versuch. | | |
|--------|----------|----------|-------|-------|
| | | I. | II. | III. |
| Platin | 40.63 | 40.25 | 40.37 | 40.55 |

Das *Bromhydrat* und das *Jodhydrat* des Propylendiamins sind ebenfalls gut krystallisirte Salze, welche dem Chlorhydrat sehr ähnlich sind. Das *Nitrat* konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Ich will diese Mittheilung nicht schliessen, ohne dankend der werthvollen Hülfe zu gedenken, welche mir eine talentvolle Schülerin Fräulein Julie Lermontoff im Laufe des letzten Jahres bei meinen wissenschaftlichen Arbeiten, und zumal bei Anstellung der beschriebenen Versuche hat gewähren wollen.