

Sie bildet kleine, meistens concentrisch gruppirte Prismen, die bei 147—148° schmelzen. In heissem Wasser sind sie mässig und in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich. Der Körper zeigt Eigenschaften eines Pyrazolons, indem er als schwache Säure, sowie als schwache Base auftritt.

«-Formyl-propionsäureester und Phenylhydrazin.

2 g Ester und 1.7 g der Base (gleiche Moleküle) wurden in 6 ccm trockenem Aether gelöst, wobei schwache Erwärmung stattfand. Das Gemisch blieb zwei Wochen im verschlossenen Gefäss¹⁾; die ausgeschiedenen, grossen Krystalle schmolzen bei 147—148° und erwiesen sich als mit dem schon beschriebenen *N*-Phenyl-2-methyl-pyrazolon identisch. Das ätherische Filtrat wurde durch Stehen im Exsiccator langsam eingeeengt und lieferte beim längeren Stehen eine krystallinische Verbindung, die zunächst mit wenig Aether gewaschen und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde.

0.3038 g Sbst.: 42 ccm N (18°, 767 mm).

$C_{10}H_{10}N_2O$. Ber. N 16.1. Gef. N 16.1.

Die Verbindung besitzt demnach ebenfalls die Zusammensetzung eines Phenyl-methyl-pyrazolons. Sie bildet schlecht ausgebildete Platten und Prismen, die in kaltem schwer, bedeutend leichter in heissem Wasser und in kaltem Alkohol löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 124—126°; es scheint aber etwas von dem höher schmelzenden Isomeren zu enthalten, da ein geringer Antheil erst bei 130° flüssig wurde.

Tufts College, Mass., U. S. A.

364. A. Gutbier: Ueber Doppelsalze des Pallado-Chlorides und -Bromides.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. Mai 1905.)

Während bekanntlich das Platinechlorid in ausgedehntem Maasse zur Bildung charakteristischer Doppelsalze verwendet wird, sind Doppelverbindungen des Pallado-Chlorides resp. -Bromides mit den Halogenverbindungen organischer Basen bisher kaum dargestellt worden.

Ich habe das Studium derartiger Doppelsalze aufgenommen und möchte in dieser Mittheilung zunächst über die mit Anilin-, *o*- und *p*-Toluidin-Chlor- resp. -Bromhydrat darstellbaren Doppelsalze berichten.

¹⁾ Nach eintägigem Stehen hinterliess eine Probe beim Abdunsten des Lösungsmittels ein Oel, welches wahrscheinlich das Hydrazon war.

Die Producte entstehen, wie ich fand, nur dann, wenn man auf die im Ueberschusse angewandte Lösung des Palladohalogenides eine geringe Menge des Chlor- resp. Bromhydrates der genannten organischen Basen, in Wasser gelöst, einwirken lässt.

Unter diesen Umständen erhält man prächtig krystallisirende, schön gefärbte Niederschläge — die Derivate des Palladochlorides sind durchweg heller gefärbt, als die des Bromides —, welche sich aus der entsprechenden verdünnten Halogenwasserstoffsäure umkrystallisiren lassen.

Experimenteller Theil.

Palladochlorid-Anilinchlorhydrat, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, fällt unter den genannten Bedingungen als goldgelb gefärbter Niederschlag aus, der aus heisser, verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und lufttrocken analysirt wurde ¹⁾.

0.3411 g Sbst.: 0.0802 g Pd. — 0.1303 g Sbst.: 7.6 ccm N (17°, 734 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PdCl}_4$. Ber. Pd 24.39, N 6.41.

Gef. » 23.60, » 6.61.

Palladobromid-Anilimbromhydrat, $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$, wird aus dem klaren Flüssigkeitsgemisch durch concentrirte Bromwasserstoffsäure in Gestalt rothbraun gefärbter Blättchen abgeschieden, welche mit wenig kaltem Wasser gewaschen und lufttrocken analysirt wurden.

0.1829 g Sbst.: 0.0329 g Pd. — 0.1300 g Sbst.: 0.0228 g Pd.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PdBr}_4$. Ber. Pd 17.33. Gef. Pd 17.98, 17.54.

Palladochlorid-*o*-Toluidinchlorhydrat, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, wird bei dem Einengen der vermischten Lösungen in Gestalt leicht löslicher, gelbbraun gefärbter, glänzender Blättchen erhalten, die lufttrocken analysirt wurden.

0.1386 g Sbst.: 0.0430 g Pd.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PdCl}_4$. Ber. Pd 22.93. Gef. Pd 22.79.

Palladobromid-*o*-Toluidinbromhydrat, $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$, fällt sofort in Gestalt glänzender, rothbraun gefärbter Nadeln aus, welche mit kaltem Wasser gewaschen und lufttrocken analysirt wurden.

0.1484 g Sbst.: 0.0241 g Pd.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PdBr}_4$. Ber. Pd 16.59. Gef. Pd 16.24.

Palladochlorid-*p*-Toluidinchlorhydrat, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, fällt in Gestalt spitzer, hellbraun gefärbter Nadeln, welche aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und lufttrocken analysirt wurden.

0.1498 g Sbst.: 0.0342 g Pd.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PdCl}_4$. Ber. Pd 22.93. Gef. Pd 22.83.

¹⁾ Ueber die Analysenmethoden werde ich demnächst Genaueres mittheilen.

Palladobromid-*p*-Toluidinbromhydrat, $\text{Pd Br}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$. scheidet sich nach und nach in Gestalt rothbraun gefärbter, prächtiger Nadeln aus, welche lufttrocken analysirt wurden.

0.2804 g Subst.: 0.0460 g Pd.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PdBr}_4$. Ber. Pd 16.59. Gef. Pd 16.40.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Erlangen, 1. Mai 1905.

365. A. Gutbier: Ueber Derivate des Palladosammin-Chlorides und -Bromides.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Kgl Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. Mai 1905.)

In der vorhergehenden Mittheilung habe ich Doppelsalze des Palladiums mit organischen Basen beschrieben, Producte, welche dadurch entstehen, dass man auf die überschüssige Lösung des Palladohalogenides eine geringe Menge einer wässrigen Lösung von Anilin-, *o*- und *p*-Toluidin-Chlor- resp. -Bromhydrat einwirken lässt.

Kehrt man die Reaction um, d. h. lässt man auf die im Ueberschusse angewandte wässrige Lösung der genannten organischen Verbindungen geringe Mengen der Palladohalogenidlösung einwirken, so erhält man, wie ich fand, nicht mehr Doppelsalze, sondern Verbindungen, die als Derivate des Palladosammin-Chlorides resp. -Bromides aufzufassen sind.

Uter diesen Bedingungen scheiden sich nämlich aus dem klaren Lösungsgemisch keine Krystalle ab, sondern die Flüssigkeit lässt beim Erwärmen einen ausserordentlich schwer löslichen, blättrigen Niederschlag ausfallen, der — soweit bisher festgestellt — durch helle, leuchtende Farbe ausgezeichnet ist; so scheint auch hier Farbe und chemische Constitution Hand in Hand zu geben.

Dieselben Producte werden natürlich auch bei der Einwirkung der freien Basen auf die Palladohalogenide erhalten; es war in den zu beschreibenden Fällen gleichgültig, ob man die Base direct mit der Lösung des Palladohalogenides vermischte oder ob man sie in alkoholischer Lösung verwandte¹⁾.

¹⁾ Zu bemerken ist, dass die Toluidinderivate in Alkohol, wenn auch nur schwierig und bei anhaltendem Erhitzen löslich und daraus umkrystallisirbar sind, während für die Derivate des Anilins Lösungsmittel, aus denen die Producte ohne Zersetzung hätten umkrystallisirt werden können, bisher nicht gefunden wurden.