

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.

Von den zu beschreibenden Verbindungen ist bisher nur das aus freiem Anilin und Palladochlorid entstehende Product von H. Müller¹⁾ und dieses, sowie das aus Anilin und Palladobromid entstehende analoge Bromderivat von W. L. Hardin²⁾ dargestellt worden³⁾. Beide Forscher haben vermuthet, dass die Producte als Derivate des Palladosammins, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$, aufzufassen sind, haben aber einen directen Beweis für ihre Annahme nicht erbracht.

Mir ist es sehr leicht gefallen, diesen Nachweis zu erbringen. Die Verbindungen sind dadurch ausgezeichnet, dass sie sich in Ammoniak farblos auflösen, und dass nach dem energischen Kochen einer solchen Lösung durch die entsprechende Halogenwasserstoffsäure direct das Palladosammin-Chlorid resp. -Bromid gefällt wird.

Bei der Fortsetzung dieser Untersuchung, welche ich mit jüngeren Fachgenossen in Angriff genommen habe, wird es sich zeigen, ob auch die anderen, leichter zugänglichen Basen, resp. deren Halogenderivate gleiche Erscheinungen zeigen.

Experimenteller Theil.

Diphenyl-Palladosamminchlorid: $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2)_2\text{Cl}_2$,

wird durch Erhitzen des aus überschüssiger Anilinchlorhydratlösung und wenig Palladochloridlösung gebildeten klaren Gemisches als äusserst schwer löslicher, gelbgefärbter, blättriger Niederschlag gefällt, der mit Alkohol ausgekocht, dann mit heissem Wasser gewaschen und lufttrocken analysirt wurde.

0.1316 g Sbst.: 0.0385 g Pd. — 0.1978 g Sbst.: 0.0580 g Pd. — 0.1683 g Sbst.: 0.0495 g Pd. — 0.1800 g Sbst.: 13.1 ccm N (16°, 742 mm). — 0.1683 g Sbst.: 0.1322 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{PdCl}_2$. Ber. Pd 29.29, N 7.70, Cl 19.53.
Gef. » 29.33, 29.32, 29.42, » 8.05, » 19.42.

Dasselbe Product wurde bei der Einwirkung von Anilin auf Palladochloridlösung erhalten, in der gleichen Weise behandelt und lufttrocken analysirt:

0.1282 g Sbst.: 0.0378 g Pd. — 0.1964 g Sbst.: 14.0 ccm N (17°, 732 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{PdCl}_2$. Ber. Pd 29.29, N 7.70.
Gef. » 29.48, » 8.08.

¹⁾ Ann. d. Chem. 86, 341. ²⁾ Journ. Americ. chem. Soc. 21, 943.

³⁾ W. L. Hardin hat diese Producte zur Atomgewichtsbestimmung des Palladiums verwandt; ich bin z. Z. mit Hrn. Krell mit einer Revision des Atomgewichtes vom Palladium beschäftigt und habe erkennen müssen, dass diese Producte zu exacten Analysen absolut ungeeignet sind.

Behandelt man das Product mit concentrirtem Ammoniak, so erfolgt beim Erwärmen klare farblose Lösung, und beim Erhitzen der Flüssigkeit tritt neben dem Geruch nach Ammoniak deutlich jener nach Anilin auf: auch scheiden sich in der Flüssigkeit ölige Tropfen der organischen Base ab, welche nach und nach verschwinden. Während des Erhitzens nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an, und nach dem Verdampfen des Ammoniaks scheidet concentrirte Salzsäure unter Rothbraunfärbung der Flüssigkeit das Palladosamminchlorid in Gestalt der bekannten, gelbgefärbten, ausserordentlich schwer löslichen Krystalle ab, welche mit kaltem Wasser ausgewaschen und lufttrocken analysirt wurden¹⁾.

0.0872 g Sbst.: 0.0441 g Pd. — 0.1226 g Sbst.: 0.0620 g Pd.
 $N_2H_6PdCl_2$. Ber. Pd 50.23. Gef. Pd 50.57, 50.56.

Diphenyl-Palladosamminbromid: $Pd(C_6H_5.NH_2)_2Br_2$,

wird in analoger Weise aus Anilinbromhydratlösung und wenig Palladobromid als goldgelbgefärbter, äusserst schwer löslicher Niederschlag erhalten, der mit Alkohol ausgekocht, mit Wasser gewaschen und lufttrocken analysirt wurde:

0.1099 g Sbst.: 0.0251 g Pd. — 0.1236 g Sbst.: 0.0285 g Pd.
 $C_{12}H_{14}N_2PdBr_2$. Ber. Pd 23.53. Gef. Pd 22.84, 23.10.

Das aus Anilin und Palladobromidlösung entstehende Präparat zeigte dieselben Eigenschaften und wurde in der gleichen Weise behandelt.

0.1837 g Sbst.: 0.0437 g Pd.
 $C_{12}H_{14}N_2PdBr_2$. Ber. Pd 23.53. Gef. Pd 23.79.

Aus der durch Ammoniak erzeugten Lösung wird nach energischem Kochen durch concentrirte Bromwasserstoffsäure Palladosamminbromid gefällt, das mit kaltem Wasser gewaschen und lufttrocken analysirt wurde.

0.0726 g Sbst.: 0.0258 g Pd. — 0.1002 g Sbst.: 0.0360 g Pd.
 $N_2H_6PdBr_2$. Ber. Pd 35.44. Gef. Pd 35.53, 35.3.

Di-*o*-Tolyl-Palladosamminchlorid: $Pd(CH_3.C_6H_4.NH_2)_2Cl_2$, entsteht unter den genannten Bedingungen aus *o*-Toluidin-Chlorhydrat und Palladochlorid als gelbgefärbter Niederschlag, der aus viel heissem Alkohol in goldgelbgefärbten, glänzenden Schüppechen krystallisirt, welche lufttrocken analysirt wurden.

0.0465 g Sbst.: 0.0128 g Pd. — 0.6980 g Sbst.: 0.1940 g Pd. — 0.1902 g Sbst.: 0.0528 g Pd.

$C_{14}H_{18}N_2PdCl_2$ Ber. Pd 27.20. Gef. Pd 27.52, 27.79, 27.76.

Wieder entsteht das gleiche, als Alkohol umkrystallisirbare Product aus Palladochloridlösung und *o*-Toluidin.

0.1366 g Sbst.: 0.0373 g Pd.
 $C_{14}H_{18}N_2PdCl_2$. Ber. Pd 27.20. Gef. Pd 27.27.

¹⁾ Alle übrigen Producte verhalten sich Ammoniak gegenüber genau so; ich kann daher weiterhin auf die Schilderung der Reaction verzichten.

Aus der gekochten ammoniakalischen Lösung des Productes wird durch concentrirte Salzsäure Palladosamminchlorid gefällt.

0.0663 g Sbst.: 0.0335 g Pd.

$N_2H_6PdCl_2$. Ber. Pd 50.23. Gef. Pd 50.52.

Di-*o*-Tolyl-Palladosamminbromid, $Pd(CH_3.C_6H_4.NH_2)_2Br_2$, wird wieder bei dem Erhitzen des klaren, aus überschüssiger *o*-Toluidinbromhydrat- und Palladobromid-Lösung bestehenden Gemisches als gelbgefärbter Niederschlag erhalten, der sich in Alkohol nur schwer mit rothbrauner Farbe löst und daraus in glänzenden, kleinen Nadeln erhalten wird. Das mit Alkohol gewaschene Product wurde lufttrocken analysirt.

0.0999 g Sbst.: 0.0221 g Pd. — 0.1540 g Sbst.: 0.0342 g Pd.

$C_{14}H_{18}N_2PdBr_2$. Ber. Pd 22.18. Gef. Pd 22.12, 22.21.

Das aus *o*-Toluidin und Palladobromidlösung gewonnene Product erwies sich in allen seinen Eigenschaften und auch nach der Analyse, die mit dem aus Alkohol umkrystallisirten und lufttrocknen Präparate vorgenommen wurde, als identisch mit der soeben beschriebenen Substanz.

0.3021 g Sbst.: 0.0680 g Pd. — 0.0571 g Sbst.: 0.0130 g Pd.

$C_{14}H_{18}N_2PdBr_2$. Ber. Pd 22.18. Gef. Pd 22.51, 22.70.

Aus der erhitzten ammoniakalischen Lösung des Productes wird durch concentrirte Bromwasserstoffsäure wiederum Palladosamminbromid gefällt.

0.0583 g Sbst.: 0.0203 g Pd. — 0.1036 g Sbst.: 0.0368 g Pd.

$N_2H_6PdBr_2$. Ber. Pd 35.44. Gef. Pd 34.82, 35.53.

Di-*p*-Tolyl-Palladosamminchlorid, $Pd(CH_3.C_6H_4.NH_2)_2Cl_2$, entsteht, wenn man das aus überschüssiger *p*-Toluidinchlorhydrat- und Palladochlorid-Lösung erhaltene klare Gemisch erhitzt; alsdann wird ein gelbgefärbter Niederschlag erhalten, welcher aus viel Alkohol in goldgelbgefärbten, glänzenden Blättchen krystallisirt. Das Product wurde lufttrocken analysirt.

0.2030 g Sbst.: 0.0548 g Pd. — 0.1068 g Sbst.: 0.0238 g Pd.

$C_{14}H_{18}N_2PdCl_2$. Ber. Pd 27.20. Gef. Pd 26.99, 26.80.

Das aus Palladochlorid- und alkoholischer *p*-Toluidin-Lösung erhaltene Präparat ergab lufttrocken analysirt nach dem Umkrystallisiren folgende Zahlen:

0.1443 g Sbst.: 9.6 cem N (17.5°, 743 mm). — 0.1000 g Sbst.: 0.0273 g Pd.

$C_{14}H_{18}N_2PdCl_2$. Ber. Pd 27.20, N 7.15.

Gef. » 27.30, » 7.65.

Aus der erhitzten ammoniakalischen Lösung scheidet concentrirte Salzsäure Palladosamminchlorid aus.

0.0719 g Sbst.: 0.0358 g Pd.

$N_2H_6PdCl_2$. Ber. Pd 50.23. Gef. Pd 49.8.

Di-*p*-Tolyl-Palladosamminbromid, $\text{Pd}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2\text{Br}_2$, entsteht unter den genannten Bedingungen als dicker, gelbbraun gefärbter Niederschlag, welcher aus viel heissem Alkohol in kleinen, glitzernden Nadeln erhalten und lufttrocken analysirt wurde.

0.1543 g Sbst.: 0.0343 g Pd.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{PdBr}_2$. Ber. Pd 22.18. Gef. Pd 22.22.

Das aus Palladobromid- und alkoholischer *p*-Toluidin-Lösung erhaltene Product zeigt die gleichen Eigenschaften, wie die soeben beschriebene Verbindung.

0.1065 g Sbst.: 0.0233 g Pd. — 0.1563 g Sbst.: 0.0349 g Pd.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{PdBr}_2$. Ber. Pd 22.18. Gef. Pd 21.88, 22.32.

Auch in diesem Falle scheidet die ammoniakalische Lösung der Präparate nach dem energischen Kochen auf Zusatz von concentrirter Bromwasserstoffsäure Palladosamminbromid ab, das mit Wasser gewaschen und lufttrocken analysirt wurde.

0.1372 g Sbst.: 0.0486 g Pd.

$\text{N}_2\text{H}_6\text{PdBr}_2$. Ber. Pd 35.44. Gef. Pd 35.57.

Hrn. F. Falco danke ich auch an dieser Stelle herzlich für die Ausführung einer grossen Anzahl von Analysen.

Erlangen, 18. Mai 1905.

366. Fritz Ullmann und Marguerite Zlokasoff:¹⁾ Ueber Arylsalicylsäuren und deren Ueberführung in Xanthone.

(4. Beitrag zur katalytischen Wirkung des Kupfers.)

[Mittheilung a. d. Techn.-chem. Institut der königl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 20. Mai 1905.)

Die Phenylsalicylsäure wurde zuerst von C. Graebe²⁾ durch Behandeln von Salol mit Natrium dargestellt. Kurze Zeit darauf isolirte P. Griess³⁾ die gleiche Säure aus dem durch Behandeln von *o*-Diazobenzoësäuresulfat mit Phenol entstehenden Gemenge verschiedener Substanzen. Die Ausbeuten bei den beiden Verfahren übersteigen nicht 30 pCt. der Theorie.

Wir haben nun die Beobachtung gemacht, dass man ganz allgemein zu Arylsalicylsäuren gelangt, wenn man *o*-chlorbenzoësäures Kalium mit dem entsprechenden Phenol, bei Gegenwart der nöthigen Menge Alkali und unter Zusatz geringer Mengen von Kupfer, con-

¹⁾ Eingereicht als Dissertation an der Universität Genf.

²⁾ Diese Berichte 21, 502 [1888]. ³⁾ Ibid. 21, 982 [1888].