

Das Dialanyl-alanin ist leicht löslich in kaltem Wasser, dagegen sehr schwer in absolutem Alkohol. Die wässrige Lösung zeigt gegen Lakmus schwach saure Reaction; auf Zusatz von Natronlauge und wenig Kupfervitriollösung entsteht eine ins Violette spielende Blaufärbung. Das Tripeptid ist fast geschmacklos, vorübergehend tritt ein schwach süßlicher Geschmack auf.

Wird die wässrige Lösung mit gefällttem Kupferoxyd erhitzt, so entsteht eine tiefblau, violettstichig gefärbte Flüssigkeit, aus der sich beim Einengen auf dem Wasserbade das Kupfersalz als amorphe Masse abscheidet. Es löst sich sehr leicht in Wasser, ziemlich schwer dagegen in absolutem Alkohol und garnicht in Aether.

#### 422. A. Gutbier und A. Krell:

##### Zur Kenntniss der Halogenverbindungen des Palladiums.

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

(Eingegangen am 29. Juni 1905).

Bei den Versuchen, Verbindungen aufzufinden, welche für die von uns in Angriff genommene Atomgewichtsbestimmung des Palladiums geeignet sein würden, haben wir einige neue Doppelsalze des Palladochlorides und -Bromides dargestellt und auch zum ersten Male Derivate des Palladibromides erhalten, über die wir hier kurz berichten möchten.

Zunächst haben wir nachgewiesen, dass das Ammoniumpalladochlorid die von Wilm<sup>1)</sup> aufgestellte Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$  besitzt, also nicht, wie Kaue<sup>2)</sup> angegeben hat, 1 Mol. Krystallwasser enthält; dann haben wir auch die bisher unbekanntten Chloropalladite des Cäsiums und Rubidiums in krystallisirtem Zustande gewonnen und durch Behandlung ihrer wässrigen Lösung mit Chlorgas in die entsprechenden Derivate des Palladichlorides überführen können.

Auch von dem Palladobromid haben wir mehrere, schön krystallisirende Doppelsalze dargestellt, aus deren wässrigen Lösungen durch Bromdampf die entsprechenden, tiefdunkel gefärbten und schwerlöslichen Derivate des Palladibromides abgeschieden werden; das Palladibromid selbst ist zwar ebensowenig als das Palladichlorid in freiem Zustande zu erhalten, ist aber höchstwahrscheinlich in der mit Brom versetzten Lösung des Palladobromides enthalten.

Diese letztgenannten, ausserordentlich gut krystallisirenden Doppelsalze entsprechen der allgemeinen Formel  $\text{Me}_2\text{PdBr}_6$  und sind durch-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 1198 [1880].

<sup>2)</sup> Phil. Transact. 1842, I, 276.

aus luftbeständig; sie sind in kaltem Wasser schwer löslich und werden durch heisses Wasser unter Entweichen von Brom zersetzt und durch concentrirtes Ammoniak unter stürmischer Stickstoffentwicklung zu den entsprechenden Bromopalladiten reducirt, die sich in überschüssigem Ammoniak lösen und in Palladosamminbromid übergeführt werden können.

Da alle genannten Verbindungen bei vorsichtigem Erhitzen im Wasserstoffstrom das gesammte an Palladium gebundene Halogen in Folge der katalytischen Eigenschaften des Palladiums als Halogenwasserstoff abgeben, konnten wir sie nach den von A. Gutbier mit C. Trenkner und F. Ranschoff<sup>1)</sup> beschriebenen Methode analysiren.

### Experimenteller Theil.

#### A. Doppelsalze des Pallado- und Palladi-Chlorides.

##### Ammoniumpalladochlorid, $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$

wird beim vorsichtigen Einengen von Palladochloridlösungen mit Chlorammoniumlösung in Gestalt prächtiger, gelbgrüngefärbter Nadeln erhalten, welche in Wasser leicht mit dunkelrothbrauner Farbe löslich sind, beim Erhitzen im trocknen Glührohre neben einem Sublimat von Chlorammonium Palladiumschwamm aber kein Wasser liefern und beim Erhitzen bis auf  $110^\circ$  keine Gewichtsveränderung erleiden: das aus wenig Wasser umkrystallisirte Product wurde lufttrocken analysirt.

0.1396 g Sbst.: 0.0521 g Pd. — 0.2038 g Sbst.: 0.0764 g Pd. — 0.1920 g Sbst.: 0.0722 g Pd. — 0.2555 g Sbst.: 0.0960 g Pd. — 0.2382 g Sbst.: 0.0894 g Pd. — 0.1795 g Sbst.: 0.0671 g Pd.

Pd. $\cdot$ N<sub>2</sub>.H<sub>8</sub>.Cl<sub>4</sub>. Ber Pd 37.34.

Gef. » 37.32, 37.48, 37.60, 37.58, 37.53, 37.37.

##### Caesiumpalladochlorid, $\text{Cs}_2\text{PdCl}_4$

fällt bei dem Vermischen von concentrirten Lösungen der Componenten als hellbraungefärbter Niederschlag aus, der aus heissem Wasser umkrystallisirt in hellbraun gefärbten Nadelchen erhalten und lufttrocken analysirt wurde.

0.2065 g Sbst.: 0.0432 g Pd.

PdCs<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. Pd 20.64. Gef. Pd 20.92.

##### Caesiumpalladichlorid, $\text{Cs}_2\text{PdCl}_6$ .

wird bei der Behandlung der wässrigen Lösung des vorigen Salzes mit Chlorgas als braungelb gefärbter, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag erhalten, der luftbeständig und in kaltem Wasser fast unlöslich ist, beim Kochen mit Wasser wieder unter Chlorentwicklung zersetzt, durch Ammoniak unter Stickstoffentwicklung reducirt und von heisser concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Chlor und Chlorwasserstoff zerlegt wird. Das mit kaltem Wasser gewaschene Product wurde lufttrocken analysirt.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 43, 166 u. 243 [1905].

0.1079 g Sbst.: 0.0201 g Pd. — 0.1789 g Sbst.: 0.0330 g Pd.  
PdCs<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. Ber. Pd 18.14. Gef. Pd 18.62, 18.44.

Rubidiumpalladochlorid, Rb<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>

kann bei genügender Concentration aus den gelösten Componenten sofort als gelbbraun gefärbter Niederschlag erhalten werden; aus heissem Wasser umkrystallisirt stellt das Product hellbraun gefärbte, seidenverfilzte glitzernde Nadeln, die lufttrocken analysirt wurden, dar.

0.1642 g Sbst.: 0.0416 g Pd. — 0.1259 g Sbst.: 0.0312 g Pd.  
PdRb<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. Pd 25.37. Gef. Pd 25.33, 24.78.

Rubidiumpalladichlorid, Rb<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub>,

wird aus der wässrigen Lösung des vorigen Salzes unter Einwirkung von Chlor als rothgelb gefärbter, mikrokrystallinischer Niederschlag erhalten, der in kaltem Wasser total unlöslich ist, sonst aber die gleichen Reactionen, wie das Cäsiumpalladichlorid zeigt. Das mit kaltem Wasser gewaschene, luftbeständige Doppelsalz wurde lufttrocken analysirt.

0.1008 g Sbst.: 0.0227 g Pd. — 0.1346 g Sbst.: 0.0283 g Pd. — 0.1451 g Sbst.: 0.0316 g Pd.

PdRb<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. Ber. Pd 21.66. Gef. Pd 22.52, 21.03, 21.77.

B. Doppelsalze des Pallado- und Palladi-Bromides.

Ammoniumpalladobromid, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PdBr<sub>4</sub>,

entsteht bei dem vorsichtigen Einengen der gemischten Lösungen von Palladobromid und Ammoniumbromid in Gestalt prachtvoller, rothbrauner Nadelchen, die selbst in kaltem Wasser ausserordentlich leicht löslich sind und beim Erhitzen Palladiumschwamm hinterlassen. Die aus sehr wenig heissem Wasser umkrystallisirte Substanz wurde lufttrocken analysirt.

0.1314 g Sbst.: 0.0295 g Pd. — 0.0770 g Sbst.: 0.0172 g Pd. — 0.1528 g Sbst.: 0.0348 g Pd.

PdN<sub>2</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. Pd 22.94. Gef. 22.45, 22.34, 22.77.

Ammoniumpalladibromid: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PdBr<sub>6</sub>.

Lässt man aus einer Brom enthaltenden Flasche Bromdampf auf die kalt gesättigte Lösung des Ammoniumpalladibromides fließen, so scheidet sich das neue Doppelsalz in Gestalt schwarzer, regulärer Oktaëder aus, die luftbeständig und in kaltem Wasser nur schwer mit rothbrauner Farbe löslich sind, von heissem Wasser aber und ebenso von heisser conc. Schwefelsäure unter Bromentwicklung zerstört und von Ammoniak unter stürmischer Stickstoffentwicklung reducirt werden. Beim Erhitzen im trockenen Rohr entweicht zunächst Brom, dann sublimirt Bromammonium und Palladiumschwamm bleibt zurück. Das mit kaltem Wasser gewaschene Präparat wurde lufttrocken analysirt.

0.1071 g Sbst.: 0.0182 g Pd. — 0.2505 g Sbst.: 0.0424 g Pd. — 0.1943 g Sbst.: 0.0330 g Pd. — 0.2417 g Sbst.: 0.4349 g Ag Br. — 0.1451 g Sbst.: 4.1 ccm " <sub>10</sub> HCl.

Pd. N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>. Br<sub>6</sub>. Ber. Pd 17.04. Gef. Pd 16.94, 16.93, 16.99.  
 Ber. NH<sub>4</sub> 5.81. Gef. NH<sub>4</sub> 5.10.  
 Ber. Br 77.14. Gef. Br 76.57.

Cäsiumpallodobromid, Cs<sub>2</sub>PdBr<sub>4</sub>

fällt sofort als schwarzbraun gefärbter Niederschlag aus, wenn die genügend concentrirten Lösungen der Componenten vermischt werden; bei dem Umkrystallisiren aus verdünnter Bromwasserstoffsäure werden feine, rothbraun gefärbte, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln erhalten, die lufttrocken analysirt wurden.

0.1048 g Sbst.: 0.0168 g Pd. — 0.1077 g Sbst.: 0.1169 g AgBr.

PdCs<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. Pd 15.33, Br 46.24.

Gef. » 16.03, » 46.19.

Cäsiumpalladibromid, Cs<sub>2</sub>PdBr<sub>6</sub>.

wird aus der wässrigen Lösung des vorigen Salzes durch Bromdampf als schwarz gefärbter in Octaëdern krystallisirender Niederschlag erhalten, der sich genau so verhält, wie die entsprechende Ammoniumverbindung und gleich dieser durch Ammoniak unter lebhafter Stickstoffentwicklung reducirt wird. Das mit kaltem Wasser gewaschene Präparat wurde lufttrocken analysirt.

0.2079 g Sbst.: 0.0268 g Pd. — 0.1060 g Sbst.: 0.0139 g Pd. — 0.1201 g Sbst.: 0.1589 g AgBr.

PdCs<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>. Ber. Pd 12.45, Br 56.34.

Gef. » 12.89, 13.11, » 56.30.

Rubidiumpallodobromid, Rb<sub>2</sub>PdBr<sub>4</sub>

fällt aus den vermischten Lösungen von Palladobromid und Rubidiumbromid nach und nach in Gestalt braunroth gefärbter Nadeln aus, die aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt und lufttrocken analysirt wurden.

0.1238 g Sbst.: 0.0223 g Pd. — 0.2488 g Sbst.: 0.3100 g AgBr.

PdRb<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. Pd 17.77, Br 53.61.

Gef. • 18.01, » 53.02.

Rubidiumpalladibromid, Rb<sub>2</sub>PdBr<sub>6</sub>

wird aus der mässig concentrirten Lösung des vorigen Salzes durch Bromdampf als schwarzes, aus regulären Octaëdern bestehendes Krystallpulver erhalten, das in kaltem Wasser unlöslich, alle Eigenschaften zeigt, wie die anderen Derivate des Palladibromides; es wurde mit wenig kaltem Wasser gewaschen und lufttrocken analysirt.

0.2345 g Sbst.: 0.0320 g Pd. — 0.1540 g Sbst.: 0.0214 g Pd.

PdRb<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>. Ber. Pd 14.01. Gef. Pd 13.65, 13.89.

Kaliumpalladibromid, K<sub>2</sub>PdBr<sub>6</sub>

wird aus der wässrigen Lösung des von von Bunsdorff<sup>1)</sup> und Joannis<sup>2)</sup> bereits beschriebenen Kaliumpalladobromides unter der Einwirkung von Brom-

<sup>1)</sup> Poggend. Ann. [1] 19, 347, 431.

Compt. rend. 95: 205.

dampf ebenfalls direct gefällt; es krystallisirt in prächtigen, schwarzen Octaëdern, die in kaltem Wasser schwer mit rothbrauner Farbe löslich sind und sich gegen Ammoniak, heisses Wasser und concentrirte Schwefelsäure genau so gehalten, wie die übrigen Palladibromiddoppelsalze. Das mit wenig kaltem Wasser gewaschene Doppelsalz wurde lufttrocken analysirt.

0.1076 g Sbst.: 0.0180 g Pd. — 0.1481 g Sbst.: 0.0235 g Pd. — 0.1091 g Sbst.: 0.1833 g AgBr.

$K_2PdBr_6$ . Ber. Pd 15.96 Br 72.25.

Gef. » 16.76, 15.87, » 71.5.

Mit der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen sind wir z. Zt. beschäftigt.

Erlangen, 25. Juni 1905.

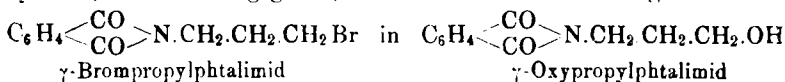
#### 423. S. Gabriel: Ueber einige Abkömmlinge des $\beta$ -Aminoäthyl- und $\gamma$ -Aminopropyl-Alkohols.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 22. Mai.)

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 23. Jun 1905.)

In einer jüngst erschienenen Arbeit über das Isocystin und Isocystein<sup>1)</sup> habe ich angegeben, dass man zur Ueberführung von



die alkoholische Lösung des Bromkörpers mit alkoholischem Kali nur aufzukochen, vom abgeschiedenen Bromnatrium abzufiltriren und das Filtrat nach dem Verjagen des Alkohols im Vacuum zu destilliren braucht.

Es wurde aber bereits darauf hingewiesen, dass die Bildung des Oxypropylderivates nicht auf directen Ersatz des Broms durch Hydroxyl zurückzuführen ist, dass vielmehr Zwischenproducte auftreten.

Mit dem Studium dieser Zwischenreactionen bei der Umsetzung des  $\gamma$ -Brompropylphtalimids befasst sich die vorliegende Untersuchung.

Im Anschluss daran wird das Verhalten des  $\beta$ -Bromäthylphtalimids unter ähnlichen Verhältnissen geschildert.

##### 1. $\gamma$ -Brompropylphtalimid.

###### a) *Einwirkung des Alkalis in der Hitze.*

Wenn man die durch viertelständiges Kochen von 50 g Bromverbindung in 250 ccm Alkohol mit der äquivalenten Menge alko-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 633 [1905].