

hydrat verschmolzen. Die Schmelze wurde im Verlauf von einer Stunde langsam und unter Rühren auf 280° erhitzt und dann erkalten gelassen, in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und von wenig Schmutz abfiltrirt; dann wurde das Filtrat ausgeäthert. Der ätherische, getrocknete Auszug hinterliess nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 1.1 g eines dunklen, ausgesprochen thioartig riechenden Oeles. Ein Theil desselben wurde mit Wasserdampf destillirt; es ging ein farbloses, sauer reagierendes Oel über, das alle typischen Reactionen des Thiobrenzcatechins zeigte. Besonders trat die charakteristische Eisenchloridreaction<sup>1)</sup> mit aller Schärfe ein. Da dieses Oel ein gelbes Bleisalz lieferte, das in verdünnter Salpetersäure theilweise löslich war, so ist anzunehmen, das neben Thiobrenzcatechin, dessen Bleisalz in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist, auch nach dessen Disulfidderivat, *o,o*<sub>1</sub>-Dioxyphenyldisulfid, vorhanden war, das sehr leicht aus Thiobrenzcatechin durch Oxydation vermittelt Luftsauerstoff entsteht und dessen Bleisalz in verdünnter Salpetersäure löslich ist<sup>2)</sup>.

Ein anderer Theil des oben erhaltenen Oeles wurde in Alkohol gelöst und mit Bleiacetatlösung versetzt; die ausgeschiedenen gelben Bleisalze von Thiobrenzcatechin und *o,o*<sub>1</sub>-Dioxyphenyldisulfid wurden abfiltrirt und das Filtrat ausgeäthert; der feste Rückstand des Aetherauszuges zeigte ausgesprochenen Phenolgeruch, lieferte ein in Essigsäure lösliches Bleisalz, reducirte Fehling'sche Lösung beim Kochen und gab auch mit Eisenchlorid die charakteristische Reaction des Brenzcatechins.

#### 85. A. Gutbier und A. Krell: Ueber Derivate des Palladosammins.

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

(Eingegangen am 29. Januar 1906.)

Bei der Fortsetzung unserer Untersuchungen über organische Derivate des Palladosammins und Doppelsalze der Palladohalogenide<sup>3)</sup> haben wir das Verhalten von Pallado-Chlorid und -Bromid gegen Benzylamin, Dibenzylamin, Pyridin,  $\alpha$ -Picolin und Chinolin studirt.

<sup>1)</sup> Haitinger, Wiener Monatsh. 4, 171 [1883]

<sup>2)</sup> Haitinger, l. c., S. 169.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 38, 2105, 2107, 3869 [1905]; Zeitschr. für anorgan. Chem. 46, 23 [1905].

Wie wir kürzlich mittheilen konnten<sup>1)</sup>, zeigen die alkylierten Aniline den Palladohalogeniden gegenüber insofern ein eigenthümliches Verhalten, als die Palladosamminderivate nur auf Umwegen gewonnen werden können und bei der Einwirkung der Basen die Doppelsalze gebildet werden.

Die gleichen Reactionen spielen sich zwischen den Palladohalogeniden und Benzyl- und Dibenzyl-Amin ab; auch hier ist die Neigung zur Bildung von Doppelsalzen besonders stark ausgeprägt; man erhält daher diese Producte auch, im Gegensatze zu den früher bei kernsubstituirten aromatischen Aminen gemachten Beobachtungen<sup>2)</sup>, wenn die Palladohalogenide mit den Halogenhydraten der beiden Basen reagiren. Die Doppelsalze krystallisiren unzersetzt aus Alkohol und aus der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure in prächtigen Krystallen.

Als wir versuchten, in der kürzlich beschriebenen Weise die entsprechenden Palladosamminderivate darzustellen, fanden wir eine neue interessante Thatsache: Das Benzylamin zeigte in seinem Verhalten gegen neutrale, wässrige Chloro- bzw. Bromo Palladitlösungen dieselbe Reaction wie ein aliphatisches Amin, bzw. wie Ammoniak selbst; zunächst bildet sich ein schwach röthlich gefärbter Niederschlag<sup>3)</sup>, der sich in überschüssigem Benzylamin farblos auflöst. Aus dieser Lösung fällt die entsprechende Halogenwasserstoffsäure das gewünschte Palladosamminderivat aus.

Das Dibenzylamin verhielt sich dagegen wie die alkylierten Aniline; das Palladosamminderivat wurde nicht allein direct durch Einwirkung der Base auf Chloro oder Bromo-Palladitlösungen erhalten, sondern entstand auch, als wir eine geringe Menge Palladohalogenidlösung mit überschüssigem Dibenzylamin reagiren liessen. Diese Producte konnten aus Alkohol bequem umkrystallisirt werden.

Pyridin und  $\alpha$ -Picolin bilden beim Vermischen mit Palladohalogenidlösungen gelb gefärbte Niederschläge, die sich in überschüssiger Base farblos lösen und aus einer derartigen Lösung durch die entsprechende Halogenwasserstoffsäure unverändert ausgeschieden werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 3869 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 2107 [1905]; Zeitschr. für anorgan. Chem. 46, 23 [1905].

<sup>3)</sup> Wenngleich auch die Analysenresultate der röthlich gefärbten Zwischenproducte bisher noch nicht die erhoffte Uebereinstimmung mit den berechneten Zahlen aufweisen, zeigen sie uns doch, dass wir es hier mit Derivaten des Vauquelin'schen Salzes zu thun haben, über welche bald eingehender zu berichten, wir uns vorbehalten.

Unsere Bemühungen, den von A. Rosenheim und Th. A. Maass<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Pyridin auf Palladochlorid erhaltenen, himbeerroth gefärbten Niederschlag, den die Genannten als eine dem Vauquelin'schen Salze entsprechende Pyridinverbindung beschreiben, zu gewinnen, waren nicht von Erfolg gekrönt: wir erhielten sowohl bei Pyridin als bei  $\alpha$ -Picolin sofort die gelb gefärbten Producte, die wir nie mit dem Vauquelin'schen Salze vergleichen konnten. Es scheint also, als ob beide Basen sofort Palladosamminderivate liefern.

Was schliesslich noch das Verhalten des Chinolins gegen Palladobalogenide anbetrifft, so entstehen auch hier direct Palladosamminderivate, die ausserordentlich schwer löslich sind.

Sämmtliche Producte wurden lufttrocken analysirt.

### Experimenteller Theil.

Palladochlorid-Benzylaminchlorhydrat,  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ .

Beim Vermischen der Componenten als gelbbraun gefärbter Niederschlag erhalten, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in Nadeln und Blättchen (1); entsteht auch als glitzernder, gelbbraun gefärbter Niederschlag, wenn man Benzylamin zu einer verdünnten Palladochloridlösung zutropfen lässt, und krystallisirt dann aus Alkohol in glänzenden, goldbraun gefärbten Blättchen (2).

1. 0.1276 g Sbst.: 0.0295 g Pd. — 0.0989 g Sbst.: 0.0228 g Pd. —
2. 0.1770 g Sbst.: 0.0405 g Pd. — 0.0574 g Sbst.: 0.0131 g Pd.

$\text{PdC}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_4$ . Ber. Pd 22.92. Gef. Pd 1. 23.11, 23.05.

» » 2. 22.88, 22.82.

Palladobromid-Benzylaminbromhydrat,  $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$ , unter analogen Bedingungen dunkelroth gefärbte Nadeln (1) oder Blättchen (2).

1. 0.1020 g Sbst.: 0.0170 g Pd. — 0.2036 g Sbst.: 0.0345 g Pd. —
2. 0.1162 g Sbst.: 0.0200 g Pd.

$\text{PdC}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Br}_4$ . Ber. Pd 16.57. Gef. Pd 1. 16.66, 16.94. 2. 17.21.

Palladochlorid-Dibenzylaminchlorhydrat,

$\text{PdCl}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2 \text{NH} \cdot \text{HCl}$ ,

kurze, braun gefärbte Nadeln (1). Der nach 2 entstehende Niederschlag bildet aus Alkohol dunkelgelbroth gefärbte Blättchen, während der vom Alkohol aufgenommene Rückstand aus verdünnter Salzsäure in braun gefärbten, langen Nadeln krystallisirt.

1. 0.0905 g Sbst.: 0.0150 g Pd. — 0.1555 g Sbst.: 0.0258 g Pd. — 0.0868 g Sbst.: 0.0145 g Pd. — 0.1019 g Sbst.: 0.0173 g Pd. —
2. 0.0633 g Sbst.: 0.0100 g Pd. — 0.1291 g Sbst.: 0.0221 g Pd. — 0.1034 g Sbst.:

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 18, 331 [1898].

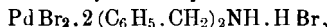
0.0178 g Pd. — 0.0676 g Sbst.: 0.0113 g Pd. — 0.0804 g Sbst.: 0.0133 g Pd. — 0.0984 g Sbst.: 0.0167 g Pd.



Ber. Pd 16.52. Gef. Pd 1. 16.57, 16.59, 16.70, 16.97.

• • 2. 15.75, 17.11, 17.21, 16.71, 16.53, 16.97.

Palladobromid; Dibenzylaminbromhydrat,



wird in glitzernden, rothbraun gefärbten Nadeln (1) und Blättchen (2) gewonnen.

1. 0.1729 g Sbst.: 0.0223 g Pd. — 0.1536 g Sbst.: 0.0200 g Pd. —

2. 0.1802 g Sbst.: 0.0235 g Pd. — 0.1005 g Sbst.: 0.0127 g Pd.

$\text{PdC}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Br}_4$ . Ber. Pd 12.95. Gef. Pd 1. 12.89, 13.02. 2. 13.04, 12.64.

Pallado-(di)-Benzylaminchlorid,  $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2]_2\text{Cl}_2$ .

Versetzt man die neutrale, wässrige Lösung eines Chloropalladites mit Benzylamin, so entsteht sofort ein schwach röthlich gefärbter Niederschlag von nicht ganz einheitlicher Zusammensetzung, der sich in überschüssigem Benzylamin farblos auflöst; aus der filtrirten Lösung scheidet concentrirte Salzsäure das Palladosamminderivat als gelb gefärbte Blättchen ab, die mit kaltem Wasser gewaschen wurden.

0.1302 g Sbst.: 0.0354 g Pd. — 0.0507 g Sbst.: 0.0138 g Pd.

$\text{PdC}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber. Pd 17.11. Gef. Pd 26.95, 27.21.

Aus der farblosen Lösung des Productes in Ammoniak wird durch concentrirte Salzsäure Palladosammchlorid gefällt.

0.1210 g Sbst.: 0.0608 g Pd.

$\text{PdN}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ . Ber. Pd 50.35. Gef. Pd 50.24.

Pallado-(di)-Benzylaminbromid,  $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2]_2\text{Br}_2$ ,

auf analoge Weise erhalten, stellt gelb gefärbte, kleine Blättchen dar.

0.0612 g Sbst.: 0.0134 g Pd. — 0.1937 g Sbst.: 0.0426 g Pd.

$\text{PdC}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Br}_2$ . Ber. Pd 22.08. Gef. Pd 21.89, 21.99.

Die farblose, ammoniakalische Lösung des Productes scheidet auf Zusatz von concentrirter Bromwasserstoffsäure Palladosammibromid ab.

0.1092 g Sbst.: 0.0387 g Pd.

$\text{PdN}_2\text{H}_6\text{Br}_2$ . Ber. Pd 35.44. Gef. Pd 35.43.

Pallado-(di)-Dibenzylaminchlorid,  $\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{NH}]_2\text{Cl}_2$ .

Dibenzylamin fällt aus neutralen Chloropalladitlösungen einen gelb gefärbten Niederschlag, der aus Alkohol goldgelb gefärbte, glitzernde Blättchen (1) liefert. Das gleiche Product wird bei der Einwirkung von wenig Palladochloridlösung auf Dibenzylamin erhalten (2).

1. 0.0858 g Sbst.: 0.0160 g Pd. — 0.1359 g Sbst.: 0.0255 g Pd. —

2. 0.2420 g Sbst.: 0.0455 g Pd. — 0.1590 g Sbst.: 0.0298 g Pd.

$\text{PdC}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber. Pd 18.65. Gef. Pd 1. 18.64, 18.76. 2. 18.80, 18.74.

Durch Ammoniak wird das Product wieder in Palladosamminchlorid verwandelt.

0.1224 g Sbst.: 0.0618 g Pd.

$\text{PdN}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ . Ber. Pd 50.35. Gef. Pd 50.49.

Pallado-(di)-Dibenzylaminbromid,  $\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}]_2\text{Br}_2$ , wird nach den beiden soeben beschriebenen Methoden in Gestalt prächtiger, gelblich gefärbter Blättchen erhalten.

1. 0.0791 g Sbst.: 0.0128 g Pd. — 0.1200 g Sbst.: 0.0194 g Pd. —  
2. 0.0836 g Sbst.: 0.0136 g Pd. — 0.1139 g Sbst.: 0.0177 g Pd. — 0.1211 g Sbst.: 0.0195 g Pd. — 0.0610 g Sbst.: 0.0101 g Pd. — 0.1399 g Sbst.: 0.0230 g Pd.

$\text{PdC}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Br}_2$ .

Ber. Pd 16.12. Gef. Pd 1. 16.18, 16.17.

» » 2. 16.26, 15.54, 16.11, 16.55, 16.07.

Aus der erhitzten ammoniakalischen Lösung der Präparate fällt concentrirte Bromwasserstoffsäure Palladosamminbromid.

0.1210 g Sbst.: 0.0430 g Pd.

$\text{PdN}_2\text{H}_6\text{Br}_2$ . Ber. Pd 35.44. Gef. Pd 35.53.

Pallado-(di)-Pyridinchlorid,  $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]_2\text{Cl}_2$ .

Versetzt man Palladochlorid- oder Chloropalladit-Lösungen mit Pyridin, so fällt das Palladosamminderivat als gelbgefärbter, mikrokristallinischer Niederschlag aus. Man wäscht das Reactionsproduct nach einander mit etwas Wasser, Alkohol und Aether (1). Das Product löst sich leicht in überschüssigem Pyridin und wird aus einer derartigen Lösung durch concentrirte Salzsäure unverändert abgeschieden (2).

1. 0.1167 g Sbst.: 0.0373 g Pd. — 0.1986 g Sbst.: 0.0634 g Pd. —  
2. 0.1230 g Sbst.: 0.0393 g Pd. — 0.0933 g Sbst.: 0.0318 g Pd.

$\text{PdC}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber. Pd 31.71. Gef. Pd 1. 31.96, 31.92.

» » 2. 31.95, 32.02.

Erhitzt man die Substanz mit Ammoniak, so entweicht Pyridin, und es entsteht Palladosamminchlorid.

1. 0.3100 g Sbst.: 0.1550 g Pd. — 0.1153 g Sbst.: 0.0581 g Pd.

$\text{PdN}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ . Ber. Pd 50.35. Gef. Pd 50.00, 50.39.

Pallado-(di)-Pyridinbromid,  $\text{Pd}[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]_2\text{Br}_2$ ,

wird nach beiden eben beschriebenen Methoden als gelbgefärbter, mikrokristallinischer Niederschlag erhalten.

1. 0.1244 g Sbst.: 0.0316 g Pd. — 2. 0.0510 g Sbst.: 0.0131 g Pd.

$\text{PdC}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_2$ . Ber. Pd 24.99. Gef. Pd 1. 25.40. 2. 25.50.

Auch dieses Präparat verwandelte sich in ammoniakalischer Lösung in Palladosamminbromid.

0.1360 g Sbst.: 0.0482 g Pd.

$\text{PdN}_2\text{H}_6\text{Br}_2$ . Ber. Pd 35.44. Gef. Pd 35.44.

Pallado-(di)- $\alpha$ -Picolinchlorid,  $\text{Pd}[\text{CH}_3\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{N}]_2\text{Cl}_2$ ,

erhält man unter denselben Bedingungen, wie die entsprechende Pyridinverbindung als gelbgefärbten Niederschlag, der aus Alkohol in gelbgefärbten Blättchen krystallisirt, in überschüssigem Picolin löslich ist und aus einer derartigen Lösung durch concentrirte Salzsäure unverändert ausgefällt wird.

1. 0.0843 g Sbst.: 0.0244 g Pd. — 2. 0.1328 g Sbst.: 0.0386 g Pd.

$\text{PdC}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber. Pd 29.2. Gef. Pd 1. 28.94. 2. 29.07.

Aus der erhitzten ammoniakalischen Lösung scheidet concentrirte Salzsäure Palladosamminchlorid ab.

0.1024 g Sbst.: 0.0517 g Pd.

$\text{PdN}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ . Ber. Pd 50.35. Gef. Pd. 50.48.

Pallado-(di)- $\alpha$ -Picolinbromid,  $\text{Pd}[\text{CH}_3\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{N}]_2\text{Br}_2$ ,

bildet sich unter denselben Umständen und stellt gelbrothgefärbte Blättchen dar.

1. 0.1168 g Sbst.: 0.0273 g Pd. — 2. 0.1243 g Sbst.: 0.0292 g Pd.

$\text{PdC}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Br}_2$ . Ber. Pd 24.46. Gef. Pd 1. 23.37. 2. 23.49.

Auch dieses Product verwandelt Ammoniak in Palladosamminbromid.

0.1045 g Sbst.: 0.0372 g Pd.

$\text{PdN}_2\text{H}_6\text{Br}_2$ . Ber. Pd 35.44. Gef. Pd 35.59.

Pallado-(di)-Chinolinchlorid,  $\text{Pd}[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}]_2\text{Cl}_2$ ,

wird aus Palladochlorid- und alkoholischer Chinolin-Lösung als gelbgefärbter Niederschlag erhalten, den man erst mit heissem Alkohol, dann mit Aether wäscht.

0.1492 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 735 mm).

$\text{PdC}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber. N 6.47. Gef. N 6.64.

Die Substanz löst sich spielend leicht in concentrirtem Ammoniak und verwandelt sich dabei in Palladosamminchlorid.

0.1000 g Sbst.: 0.0505 g Pd.

$\text{PdN}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ . Ber. Pd 50.35. Gef. Pd 50.50.

Pallado-(di)-Chinolinbromid,  $\text{Pd}[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}]_2\text{Br}_2$ ,

auf gleiche Weise erhalten, stellt rothbraungefärbte, mikrokrystallinische Blättchen dar.

0.0485 g Sbst.: 0.0101 g Pd. — 0.1800 g Sbst.: 7.9 ccm N (20°, 758 mm).

$\text{PdC}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Br}_2$ . Ber. Pd 21.11. Gef. Pd 21.03.

» N 5.35. » N 5.19.

Durch Ammoniak wird das Product in Palladosamminbromid übergeführt.

0.1040 g Sbst.: 0.0368 g Pd.

$\text{PdN}_2\text{H}_6\text{Br}_2$ . Ber. Pd 35.44. Gef. Pd 35.38.