

0.2303 g Sbst.: 0.0162 g H₂O.

C₃H₃O₄Ba + H₂O. Ber. H₂O 6.62. Gef. H₂O 6.80.

0.2211 g trockne Sbst.: 0.2020 g BaSO₄.

C₃H₃O₄Ba. Ber. Ba 54.00. Gef. Ba 53.84.

Anhangsweise gebe ich die Beschreibung des Baryumsalzes der Glycylglycin-carbonsäure von Emil Fischer, das ich hergestellt hatte, um es mit einem aus Glycylglycin nach der Methode von M. Siegfried erhaltenen Salz zu vergleichen. Dieses Letztere hat auch Siegfried vor kurzem¹⁾ dargestellt.

Es ist nicht deutlich krystallisiert und in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung scheidet sehr rasch Baryumcarbonat aus; sie reagiert auch gegen Curcuma stark alkalisch. Dagegen ist das isomere Salz gleich schwer löslich in kaltem wie heissem Wasser (etwa in 90 Theilen); die Lösung reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch, nicht aber gegen Curcuma, ist beim Kochen beständig und scheidet das Salz in Form von Nadeln aus, die lufttrocken 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

0.3639 g Sbst. (über P₂O₅, 105°, 12 mm): 0.0380 g H₂O. — 0.3050 g Sbst.: 0.2054 g BaSO₄.

C₅H₆O₅N₂Ba. 2 H₂O. Ber. H₂O 10.38, Ba 39.55.

Gef. » 10.44, » 39.67.

Die Isomerie, die von E. Fischer²⁾ bei dem Carbäthoxyglycylglycinester und dem Carbamidoglycylglycinamid aufgefunden worden ist, besteht demnach auch bei der Glycylglycincarbonensäure.

125. Richard Möhlau: Notiz über Doppelsalze des Palladichlorids mit cyclischen Nitrilen.

(Eingegangen am 26. Februar 1906.)

Durch Gutbier³⁾ sind verschiedenartige Doppelsalze des Palladichlorids und Palladobromids mit primären und secundären aromatischen Aminen beschrieben worden.

Einer schon vor Jahren gemachten Beobachtung zufolge lassen sich gewisse cyclische Nitrile mit Palladichlorid zu intensiv farbigen, in Alkohol und Wasser sehr schwer, in Aether unlöslichen Doppelsalzen vereinigen. Dieselben werden beim Erwärmen mit Salzsäure unter Chlorentbindung verändert.

¹⁾ Diese Berichte 39, 399 [1906]. ²⁾ Diese Berichte 36, 2096 [1903].

³⁾ Diese Berichte 38, 2105, 2107, 3869 [1905].

Man erhält sie in fast theoretischer Ausbeute als krystallinische, leuchtend rothe bis gelbe Niederschläge beim allmählichen Vermischen der Lösung des Nitrils in der zehnfachen Gewichtsmenge concentrirter Salzsäure und einer mit Chlor gesättigten, zehnprocentigen, wässrigen Lösung von Palladochlorid im Verhältniss von 2 Mol. der einsäurigen Base zu 1 Mol. Palladichlorid. Nach dem Waschen mit Alkohol und Aether sind sie rein.

Wird der Lösung des Nitrils in Salzsäure noch etwa das gleiche Volumen absoluten Alkohols hinzugefügt, so krystallisirt das Doppelsalz oft erst nach einiger Zeit in besser ausgebildeten Krystallen aus.

Doppelsalze mit tertiären Basen vom Typus des Dimethylanilins konnten bisher nicht erhalten werden.

Die nachstehenden Producte wurden exsiccator trocken analysirt.

Palladichlorid-Pyridin-chlorhydrat, $\text{PdCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$.

Zinnoberrothe Prismen.

0.5032 g Sbst.: 0.111 g Pd.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{PdCl}_6$. Ber. Pd 22.21. Gef. Pd 22.06.

Palladichlorid-*o*-Phenylpyridin-chlorhydrat,

$\text{PdCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$.

Goldgelbe Blättchen.

0.503 g Sbst.: 0.0835 g Pd.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PdCl}_6$. Ber. Pd 16.86. Gef. Pd 16.60.

Palladichlorid-Chinolin-chlorhydrat, $\text{PdCl}_4 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$.

Mennigrothe Prismen.

0.5295 g Sbst.: 0.0978 g Pd.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PdCl}_6$. Ber. Pd 18.58. Gef. Pd 18.47.

Palladichlorid α -Methylchinolin-chlorhydrat,

$\text{PdCl}_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HCl}$.

Zinnoberrothe, prismatische Nadeln.

0.4995 g Sbst.: 0.0864 g Pd.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PdCl}_6$. Ber. Pd 17.53. Gef. Pd 17.20.

Palladichlorid-*o*-Phenylchinolin-chlorhydrat,

$\text{PdCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{HCl}$.

Orange Prismen.

0.5195 g Sbst.: 0.075 g Pd.

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PdCl}_6$. Ber. Pd 14.56. Gef. Pd 14.44.

Palladichlorid-Benzothiazol-chlorhydrat,

$\text{PdCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{S} \end{array} \right\rangle \text{CH} \cdot \text{HCl}$.

Orangerothe, kurze Prismen und Blättchen.

0.5383 g Sbst.: 0.0955 g Pd.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{PdCl}_6$. Ber. Pd 18.01. Gef. Pd 17.74.

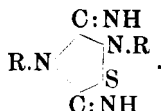
Die tertiären Alkaloidbasen Chinin, Morphin, Atropin u. s. w. bilden, mit Palladichlorid in salzsaurer Lösung vereinigt, mehr oder weniger gelbfarbige Niederschläge. Ihre Untersuchung ist nicht beabsichtigt.

Dresden, Februar 1906.

126. K. Dost: Zur Kenntniss der Oxydationsproducte der Thioharnstoffe und einiger ihnen isomerer Körper.

(Eingegangen am 21. Februar 1906.)

Bei Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd und einiger anderer Oxydationsmittel auf monosubstituirte, aromatische Thioharnstoffe hatte D. S. Hector¹⁾ eine Gruppe von Körpern erhalten, denen er folgende Constitution zuschrieb:



In dem Molekül dieser Oxydationsproducte lässt sich, wie ich gefunden habe, eine Imidgruppe durch Sauerstoff ersetzen. Ich ging zunächst vom Oxydationsproduct des Phenyl-thioharnstoffs, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$, vom Schmp. 181° , aus.

5 g dieses Körpers werden mit 50 g rauchender Salzsäure ($d = 1.19$) am Rückflusskühler gelinde gekocht. Nach 2 Stdn. werden weitere 25 g rauchender Salzsäure hinzugefügt und noch $1\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wird von dem ganz geringfügigen, harzigen Rückstand abfiltrirt und die klare Lösung tropfenweise mit Wasser versetzt. Hierbei scheidet sich ein dicker, weisser Niederschlag ab, der, mit Wasser ausgewaschen, aus absolutem Alkohol in prachtvollen, centimeterlangen, weissen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 162° krystallisirt.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{SO}$. Ber. C 62.45, H 4.09, N 15.61, S 11.90.

Gef. » 62.35, » 4.29, » 15.40, » 11.59.

Er bildet keine Salze. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in seine Chloroformlösung fällt bei häufigem Durchschütteln der Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{SO}$ unverändert aus. Auch ist kein Wasserstoffatom mehr durch Säureradicale ersetzbar. Selbst nach längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid krystallisirt beim Erkalten wieder der Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{SO}$ aus.

¹⁾ Diese Berichte 22, 1176 [1889]. 25 Ref. 799 [1892].