

441. A. Gutbier und M. Woernle: Die Aethylen- und Propylen-Diaminverbindungen des Palladiums.

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

(Eingegangen am 31. Juli 1906.)

Im Anschlusse an die Untersuchungen von A. Gutbier und A. Krell¹⁾ haben wir das Verhalten des Aethylen- und Propylen-Diamins gegen Palladiumhalogenide studirt und hierbei die Beobachtungen von N. S. Kurnakow und N. J. Gwosdarew²⁾, welche über die Einwirkung von Aethylendiamin auf das Chloropalladit des Kaliums bereits kurz berichtet haben, bestätigen und erweitern können³⁾.

Lässt man zu der Lösung eines Palladohalogenides oder Halogenopalladites die wässrige Lösung der genannten Basen vorsichtig zutropfen, so erhält man rosenroth bis fleischroth gefärbte Niederschläge, welche sich auf Grund aller ihrer Reactionen als Derivate des Vauquelin'schen Salzes erweisen und feine, verfilzte Nadelchen darstellen.

Wir wuschen die Präparate znerst mit der entsprechenden verdünnten Halogenwasserstoffsäure, dann mit kaltem Wasser aus und analysirten sie in lufttrocknem Zustande nach der schon beschriebenen Methode.

1. Pallado-Di-Aethylendiamin-Chlorid-Palladochlorid,
Pd[C₂H₄(NH₂)₂]₂Cl₂.PdCl₂.

0.1384 g Sbst.: 0.0622 g Pd. — 0.1208 g Sbst.: 0.0544 g Pd. — 0.1520 g Sbst.: 0.0684 g Pd.

Pd₂C₄H₁₆N₄Cl₄. Ber. Pd 44.83. Gef. Pd 44.94, 45.03, 45.00.

2. Pallado-Di-Aethylendiamin-Bromid-Palladobromid,
Pd[C₂H₄(NH₂)₂]₂Br₂.PdBr₂.

0.1454 g Sbst.: 0.0470 g Pd. — 0.1049 g Sbst.: 0.0345 g Pd.

Pd₂C₄H₁₆N₄Br₄. Ber. Pd 32.61. Gef. Pd 32.33, 32.89.

3. Pallado-Di-Propyldiamin-Chlorid-Palladochlorid,
Pd[C₃H₆(NH₂)₂]₂Cl₂.PdCl₂.

0.1092 g Sbst.: 0.0462 g Pd. — 0.1083 g Sbst.: 0.0460 g Pd.

[Pd₂C₆H₂₀N₄Cl₄. Ber. Pd 42.34. Gef. Pd 42.31, 42.48.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2105, 2107, 2385, 3869 [1905]; 39, 616, 1292 [1906]; Zeitschr. für anorgan. Chem. 46, 23 [1905].

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 22, 384 [1900].

³⁾ Die ausführliche Schilderung der Versuche wird man in der Dissertation von M. Woernle finden.

4. Pallado-Di-Propylendiamin-Bromid-Palladobromid,
 $\text{Pd}[\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2]_2\text{Br}_2 \cdot \text{PdBr}_2$.

0.0658 g Sbst.: 0.0204 g Pd. — 0.0861 g Sbst.: 0.0268 g Pd.
 $\text{Pd}_2\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Br}_4$. Ber. Pd 31.27. Gef. Pd 31.00, 31.12.

Im Ueberschusse der Base lösen sich diese Producte, besonders leicht bei vorsichtigem Erwärmen, zu schwach gelb gefärbten Flüssigkeiten auf, aus welchen die entsprechende verdünnte Halogenwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur zarte, gelb gefärbte Nadeln der Palladosamminderivate abscheidet (I). Die gleichen Producte entstehen, wie wir das bei anderen Aminen so oft schon beobachtet haben, wenn man die weiter unten beschriebenen Doppelsalze der Palladohalogenide in wässriger Lösung stehen lässt oder erhitzt (II), und werden natürlich auch erhalten, wenn man die durch Schütteln des Chlorides oder Bromides mit feuchtem Silberoxyd in Freiheit gesetzten Palladiumbasen¹⁾ in der Kälte mit der entsprechenden verdünnten Halogenwasserstoffsäure versetzt (III); auf letzterem Wege werden die Jodide rein gewonnen.

Die Präparate — die Chloride sind hellgelb, die Bromide dunkelgelb und die Jodide bräunlich- bzw. grünlich-gelb gefärbt — wurden zunächst mit verdünnter Halogenwasserstoffsäure, dann mit kaltem Wasser gewaschen und lufttrocken analysirt.

5. Pallado-Aethylendiamin-Chlorid,
 $\text{Pd}[\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$.

I. 0.1143 g Sbst.: 0.0511 g Pd. — 0.0401 g Sbst.: 0.0179 g Pd. — II. 0.1030 g Sbst.: 0.0463 g Pd. — 0.0988 g Sbst.: 0.0441 g Pd. — III. 0.1200 g Sbst.: 0.0540 g Pd. — 0.1192 g Sbst.: 0.0534 g Pd.
 $\text{PdC}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. Pd 44.83.
 Gef. » I. 44.70, 44.64, II. 44.95, 44.63, III. 44.96, 44.80.

6. Pallado-Aethylendiamin-Bromid,
 $\text{Pd}[\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]\text{Br}_2$.

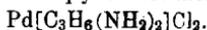
I. 0.1079 g Sbst.: 0.0359 g Pd. — II. 0.2420 g Sbst.: 0.0788 g Pd. — 0.1262 g Sbst.: 0.0415 g Pd. — III. 0.1328 g Sbst.: 0.0438 g Pd.
 $\text{PdC}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. Pd 32.61.
 Gef. » I. 33.27, II. 32.56, 32.88, III. 32.98.

7. Pallado-Aethylendiamin-Jodid,
 $\text{Pd}[\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]\text{J}_2$.

III. 0.1364 g Sbst.: 0.0345 g Pd.
 $\text{PdC}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{J}_2$. Ber. Pd 25.32. Gef. Pd 25.29.

¹⁾ Die freien Palladiumbasen selbst lassen sich nicht isoliren; ihre Lösungen sind gelb gefärbt, reagiren stark alkalisch und entwickeln beim Erwärmen mit Ammoniumsalzen Ammoniak.

8 Pallado-Propylendiamin-Chlorid,



I. 0.0555 g Sbst.: 0.0235 g Pd. — 0.0937 g Sbst.: 0.0394 g Pd. — II. 0.0418 g Sbst.: 0.0176 g Pd. — III. 0.0854 g Sbst.: 0.0354 g Pd.

$\text{PdC}_3\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. Pd 42.34.

Gef. » I. 42.34, 42.06, II. 42.11, III. 41.46.

9. Pallado-Propylendiamin-Bromid,

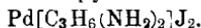


I. 0.1322 g Sbst.: 0.0412 g Pd. — 0.0525 g Sbst.: 0.0166 g Pd. — II. 0.0825 g Sbst.: 0.0258 g Pd. — 0.0843 g Sbst.: 0.0263 g Pd. — III. 0.0957 g Sbst.: 0.0298 g Pd.

$\text{PdC}_3\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. Pd 31.27.

Gef. » I. 31.16, 31.62, II. 31.27, 31.19, III. 31.07.

10. Pallado-Propylendiamin-Jodid,



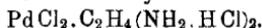
III. 0.0529 g Sbst.: 0.0127 g Pd. — 0.0729 g Sbst.: 0.0175 g Pd.

$\text{PdC}_3\text{H}_{10}\text{N}_2\text{J}_2$. Ber. Pd 24.50. Gef. Pd 24.01, 24.01.

Besonders bemerkenswerth und charakteristisch ist das Verhalten dieser Palladosamminderivate gegen concentrirte Halogenwasserstoffsäuren, in welchen sie sich leicht zu tief gefärbten Flüssigkeiten auflösen; aus diesen Lösungen krystallisiren beim Erkalten die Doppelsalze¹⁾ aus (I), welche natürlich auch beim Vermischen der gelösten Componenten erhalten werden (II).

Diese Doppelsalze sind in Alkohol recht schwer löslich und werden von Wasser in der oben geschilderten Weise zersetzt; wir krystallisirten die Salze aus der entsprechenden, verdünnten Halogenwasserstoffsäure um und analysirten sie in lufttrocknem Zustande.

11. Palladochlorid-Aethylendiaminchlorhydrat,



Grosse, glänzende, braungefärbte Blättchen, welche einen violetten Schimmer besitzen.

I. 0.4318 g Sbst.: 0.1483 g Pd. — 0.1920 g Sbst.: 0.0658 g Pd. — II. 0.3470 g Sbst.: 0.1200 g Pd. — 0.1009 g Sbst.: 0.0352 g Pd.

$\text{PdC}_2\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_4$. Ber. Pd 34.31. Gef. Pd I. 34.34, 34.32, II. 34.58, 34.80.

¹⁾ Mit diesem Verhalten steht auch die Thatsache im Einklang, dass die Palladosamminderivate aus den durch überschüssige Base erzeugten Lösungen der Derivate des Vauquelin'schen Salzes nur durch verdünnte Halogenwasserstoffsäure und in der Kälte abgeschieden werden, was bei den früher von uns beschriebenen Producten nicht der Fall war; arbeitet man hier mit starken Säuren oder in der Wärme, so erhält man ebenfalls gefärbte Lösungen, aus denen dann die Doppelsalze auskrystallisiren.

12. Palladobromid-Aethylendiaminbromhydrat,
 $\text{PdBr}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2 \cdot \text{HBr})_2$.

Dichroïtische, braungrüngefärbte Blättchen.

I. 0.1335 g Sbst.: 0.0288 g Pd. — 0.0980 g Sbst.: 0.0212 g Pd. — II.
 0.2435 g Sbst.: 0.0533 g Pd.

$\text{PdC}_2\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_4$. Ber. Pd 21.80. Gef. Pd I. 21.58, 21.64, II. 21.89.

13. Palladochlorid-Propylendiaminchlorhydrat,
 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2$.

Hellbraungefärbte, glitzernde Blättchen.

I. 0.1467 g Sbst.: 0.0475 g Pd. — 0.1763 g Sbst.: 0.0572 g Pd. — II.
 0.1597 g Sbst.: 0.0521 g Pd. — 0.1509 g Sbst.: 0.0491 g Pd.

$\text{PdC}_3\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_4$. Ber. Pd 32.82. Gef. Pd I. 32.38, 32.44, II. 32.62, 32.54.

14. Palladobromid-Propylendiaminbromhydrat,
 $\text{PdBr}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2 \cdot \text{HBr})_2$.

Rothbraun gefärbte, bronceglänzende Blättchen.

I. 0.1622 g Sbst.: 0.0330 g Pd. — II. 0.2850 g Sbst.: 0.0587 g Pd. —
 0.2617 g Sbst.: 0.0535 g Pd.

$\text{PdC}_3\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Br}_4$. Ber. Pd 21.19. Gef. Pd I. 20.34, II. 20.60, 20.44.

Ausser der Leichtzersetzbarkeit durch Wasser zeigen die soeben beschriebenen Producte noch eine interessante und charakteristische Eigenschaft insofern, als sie befähigt sind, in saurer Lösung noch zwei Halogenatome zu addiren und somit in Derivate des vierwerthigen Palladiums überzugehen; man braucht nur die concentrirten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur mit dem betreffenden Halogen zu sättigen, um eine reichliche Abscheidung der neuen, prächtig gefärbten Producte zu erzielen.

Diese Salze sind luftbeständig, in kaltem Wasser schwer und nur unter Zersetzung nach und nach löslich, während sie von heissem Wasser fast spontan unter Entbindung des Halogens zerlegt werden; durch wässriges Ammoniak werden sie unter stürmischer Stickstoffentwicklung reducirt. Wir analysirten sie ebenfalls in lufttrocknem Zustande.

15. Palladichlorid-Aethylendiaminchlorhydrat,
 $\text{PdCl}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2$.

Carmoisinrothe, lebhaft glitzernde Blättchen.

0.1736 g Sbst.: 0.0486 g Pd.

$\text{PdC}_2\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_6$. Ber. Pd 27.92. Gef. Pd 27.99.

16. Palladibromid-Aethylendiaminbromhydrat,
 $\text{PdBr}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2 \cdot \text{HBr})_2$.

Dunkelgrünsschwarze, sehr feine, glänzende Nadeln.

0.2600 g Sbst.: 0.0417 g Pd. — 0.2265 g Sbst.: 0.0369 g Pd. — 0.2240 g
 Sbst.: 8.9 ccm N (22°, 742 mm.)

$\text{PdC}_2\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_6$. Ber. Pd 16.42, N 4.33.

Gef. » 16.04, 16.29, » 4.48.

17. Palladichlorid-Propylendiaminchlorhydrat,
 $\text{PdCl}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2$.

Lebhaft roth gefärbte, glänzende Blättchen.

0.1318 g Sbst.: 0.0357 g Pd. — 0.0951 g Sbst.: 0.0259 g Pd.

$\text{PdC}_3\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_6$. Ber. Pd 26.94. Gef. Pd 27.08, 27.23.

18. Palladibromid-Propylendiaminbromhydrat,
 $\text{PdBr}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2 \cdot \text{HBr})_2$.

Dunkelgrün-schwarz gefärbte, glitzernde Nadeln.

0.1999 g Sbst.: 0.0326 g Pd. — 0.1873 g Sbst.: 0.0304 g Pd.

$\text{PdC}_3\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Br}_6$. Ber. Pd 16.07. Gef. Pd 16.31, 16.23.

442. H. Decker und Georges Dunant: Zur Reduction der
 Cyclaminone. I. Darstellung von Acridin aus Acridon.

[24. Mittheilung über einige Ammoniumverbindungen.]

(Eingegangen am 27. Juli 1906.)

Während die Cyclamine oder die Ammoniumverbindungen glatt und leicht, nach der von dem Einen von uns gefundenen Reaction, in Cyclaminone verwandelt werden können, ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, von den Letzteren ausgehend zu den Ersteren zu gelangen. Schon längst lag es im Plane der systematischen Untersuchungen über Cyclammoniumverbindungen, diese Lücke auszufüllen und eine geeignete Reductionsmethode zu finden. Es war uns bekannt, dass zur Anstellung der ersten Versuche die Körper der Acridinreihe die dankbarsten Objecte bieten; wir wählten deshalb als Ausgangsproduct das am Stickstoff methylirte Acridon, das sich leicht aus dem Acridon bereiten lässt.

Es ist uns gelungen, das verfolgte Ziel durch Anwendung von Zink und Eisessig zu erreichen. Wie aus Folgendem zu ersehen ist, giebt das *N*-Methylacridon gleichzeitig drei Reductionsproducte, die als drei Stufen der Reduction betrachtet werden können. Der Einfachheit wegen sind die Basen als Jodide geschrieben.

