

0.1829 g Sbst.: 3.76 ccm Bromatlösung. — 0.0967 g Sbst.: 1.99 ccm Bromatlösung.

1 Mol. Anilin. Ber. 18.13. Gef. 18.88, 18.89.

Naphtalin-Additionsproduct,
 $2[(O_2N)_2C_6H_3]CH.COOC_9H_5 + 1C_{10}H_8$.

Werden äquimolekulare Mengen Naphtalin und Ester in Benzol gelöst, so krystallisiren beim Eindunsten weisse Nadeln vom Schmp. 156° aus, die ein Additionsproduct von 2 Mol. Ester und 1 Molekül Naphtalin sind.

0.02203 g Sbst.: 22.6 ccm N (19°, 725 mm). — 0.0967 g Sbst.: 10.2 ccm N (21°, 728 mm). — 0.1241 g Sbst.: 0.2345 g CO₂, 0.0357 g H₂O. — 0.2933 g Sbst.: 0.5527 g CO₂, 0.0839 g H₂O.

Ber. C 52.07, H 3.31, N 11.57.

Gef. » 51.53, 51.40, » 3.22, 3.20, » 11.24, 11.49.

Der Fehler in den Kohlenstoffbestimmungen ist darauf zurückzuführen, dass die Verbindung nur sehr schwer verbrennt.

Der Tetranitrodiphenylessigester gibt auch mit Anthracen, Piperidin u. s. w. Additionsproducte, die in einer späteren Mittheilung beschrieben werden sollen.

Bei den Vorarbeiten zu der hier niedergelegten Untersuchung hat mich Hr. Dr. A. Grün in ausgezeichneter Weise unterstützt, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

Zürich, Universitätslaboratorium, März 1906.

189. A. Gutbier und A. Krell: Ueber Verbindungen der Palladohalogenide mit aliphatischen Basen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laborat. der kgl. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 22. März 1906.)

Bei unseren früheren Untersuchungen über aromatische Derivate des Palladosammins¹⁾ haben wir nur beim Benzylamin die interessante Reaction beobachten können, wie sie sich zwischen Ammoniak und den Palladohalogeniden abspielt; alle anderen Amine lieferten Palladosamminderivate, ohne dass vorher die Bildung eines sich von dem sogenannten Vauquelin'schen Salze: Pd[NH₃]₄X₂, PdX₂ ableitenden Zwischenproductes erfolgt wäre.

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

Jetzt haben wir gefunden, dass die primären aliphatischen Amine sich den Palladohalogeniden gegenüber genau so wie Ammoniak verhalten¹⁾.

Lässt man zu überschüssiger Pallado-Chlorid- oder -Bromid-Lösung die ca. 33-prozentige Lösung eines primären Amins der Fettreihe tropfen, so scheidet sich alsbald ein Niederschlag ab, der aus feinen, rosenroth gefärbten Nadelchen besteht und sich in allen seinen Eigenschaften als Derivat des Vauquelin'schen Salzes erweist.

Diese Producte lassen sich auf verschiedene Weise in die Palladosamminderivate überführen, und zwar 1. durch Erhitzen auf ca. 200°, 2. beim Einengen ihrer wässrigen Lösungen, und 3. dadurch, dass man die Präparate in überschüssiger Base unter schwachem Erwärmen löst und die Lösung entweder concentrirt oder mit der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure versetzt.

Die Palladosamminderivate entstehen natürlich auch, wenn man zur Lösung der Base nur soviel Palladohalogenidlösung zutropfen lässt, dass gerade kein Niederschlag erfolgt, und die Lösung dann in eben beschriebener Weise weiter behandelt.

Bei unseren Versuchen, aus diesen Abkömmlingen des Palladosammin-Chlorids und -Bromids durch Schütteln mit feuchtem Silberoxyd die freien Palladiumbasen selbst darzustellen, erhielten wir gelbfärbte Flüssigkeiten, aus denen die Basen zwar nicht in analysenreinem Zustande isolirt werden konnten, in denen sie aber sicher vorhanden sind: die Lösungen reagiren stark alkalisch, entwickeln beim Erwärmen mit Ammoniumsalzen Ammoniak und scheiden auf Zusatz von Chlor-, Brom-, oder Jod-Wasserstoff-Säure die entsprechenden Palladosamminderivate ab. Auf solche Weise haben wir die Jodide gewonnen.

Die sämmtlichen Palladosamminderivate bilden schön gefärbte Krystalle; die Chloride sind hell-, die Bromide dunkel- und die Jodide bräunlich gelb gefärbt. Alle zeigen wieder die merkwürdige Eigenschaft, sich in wässrigem, concentrirtem Ammoniak farblos aufzulösen und sich dabei in Palladosammin-Chlorid, -Bromid, bezw. -Jodid zu verwandeln.

Die secundären Amine der Fettreihe reagiren mit den Palladohalogeniden in etwas anderer Weise: die direct entstehenden Niederschläge sind nicht roth, sondern gelb gefärbt; in überschüssiger Base löslich sind die Derivate des Dimethylamins, während die des Diäthylamins unlöslich sind. Sie nähern sich also in ihren Eigenschaften

¹⁾ Die ausführliche Schilderung der Versuche findet sich in der demnächst erscheinenden Dissertation von A. Krell, in der auch die Untersuchungen über das Vauquelin'sche Salz selbst beschrieben sind.

den früher von uns beschriebenen Palladosamminderivaten¹⁾), und werden, wie alle anderen, durch Ammoniak in Palladosammin-Chlorid, bzw. -Bromid übergeführt.

Was schliesslich die hierher gehörigen Doppelsalze betrifft, die wir beim Einengen der vermischten Lösungen der Componenten als prächtig krystallisirende und schön gefärbte Substanzen erhielten, so sind diese gegen Wasser absolut unempfindlich: wir konnten die zunächst aus verdünnter Halogenwasserstoffsäure umkristallisierten Doppelsalze — nach Entfernen der überschüssigen Säure — aus Wasser so oft als möglich umkristallisiren, ohne dass eine Spur des Palladosamminderivates gebildet worden wäre.

Die Producte wurden lufttrocken analysirt.

Experimenteller Theil.

A. Derivate des Vauquelin'schen Salzes.

Zur Gewinnung der Producte liessen wir soviel von der gelösten Base zur Palladohalogenidlösung tropfen, dass Letztere beinahe aufgebraucht war; die Niederschläge — sämmtlich rosenroth gefärbte, verfilzte Nadelchen bildend — wurden erst mit Halogenwasserstoffsäure, dann mit kaltem Wasser gewaschen.

1. Pallado-Tetra-methylamin-Chlorid-Palladochlorid, $Pd[CH_3.NH_2]_4Cl_2.PdCl_2$.

0.1175 g Sbst.: 0.0522 g Pd. — 0.0999 g Sbst.: 0.0446 g Pd.
 $Pd_2C_4H_{20}N_4Cl_4$. Ber. Pd 44.47. Gef. Pd 44.43, 44.64.

2. Pallado-Tetra-methylamin-Bromid-Palladobromid, $Pd[CH_3.NH_2]_4Br_2.PdBr_2$.

0.1949 g Sbst.: 0.0638 g Pd. — 0.1003 g Sbst.: 0.0329 g Pd.
 $Pd_2C_4H_{20}N_4Br_4$. Ber. Pd 32.42. Gef. Pd 32.73, 32.80.

3. Pallado-Tetra-äthylamin-Chlorid-Palladochlorid, $Pd[C_2H_5.NH_2]_4Cl_2.PdCl_2$.

0.1203 g Sbst.: 0.0479 g Pd. — 0.1043 g Sbst.: 0.0414 g Pd.
 $Pd_2C_8H_{28}N_4Cl_4$. Ber. Pd 39.82. Gef. Pd 39.80, 39.69.

4. Pallado-Tetra-äthylamin-Bromid-Palladobromid, $Pd[C_2H_5.NH_2]_4Br_2.PdBr_2$.

0.0722 g Sbst.: 0.0217 g Pd. — 0.1383 g Sbst.: 0.0418 g Pd. — 0.0904 g Sbst.: 0.0272 g Pd.

$Pd_2C_8H_{28}N_4Br_4$. Ber. Pd 29.87. Gef. Pd 30.06, 30.22, 30.08.

5. Pallado-Tetra-propylamin-Chlorid-Palladochlorid, $Pd[C_3H_7.NH_2]_4Cl_2.PdCl_2$.

0.0838 g Sbst.: 0.0300 g Pd. — 0.1081 g Sbst.: 0.0389 g Pd.
 $Pd_2C_{12}H_{36}N_4Cl_4$. Ber. Pd 36.04. Gef. Pd 35.80, 35.89.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2107 ff. [1905].

6. Pallado-Tetra-propylamin-Bromid-Palladobromid,
 $Pd[C_3H_7.NH_2]_4Br_2.PdBr_2$.

0.1127 g Sbst.: 0.0312 g Pd. — 0.0982 g Sbst.: 0.0273 g Pd.
 $Pd_2C_{12}H_{36}N_4Br_4$. Ber. Pd 27.69. Gef. Pd 27.68, 27.80.

7. Pallado-Tetra-*i*-butylamin-Chlorid-Palladochlorid,
 $Pd[C_4H_9.NH_2]_4Cl_2.PdCl_2$.

0.0647 g Sbst.: 0.0213 g Pd. — 0.1524 g Sbst.: 0.0504 g Pd.
 $Pd_2C_{16}H_{44}N_4Br_4$. Ber. Pd 32.92. Gef. Pd 32.90, 33.07.

8. Pallado-Tetra-*i*-butylamin-Bromid-Palladobromid,
 $Pd[C_4H_9.NH_2]_4Br_2.PdBr_2$.

0.1086 g Sbst.: 0.0289 g Pd. — 0.1165 g Sbst.: 0.0306 g Pd.
 $Pd_2C_{16}H_{44}N_4Br_4$. Ber. Pd 25.82. Gef. Pd 26.61, 26.26.

B. Palladosamminderivate.

Diese Producte wurden unter den oben erwähnten Bedingungen erhalten und mit kaltem Wasser gewaschen¹⁾.

1. Pallado-Di-methylamin-Chlorid, $Pd[CH_3.NH_2]_2Cl_2$.

1. 0.0942 g Sbst.: 0.0423 g Pd. — 2. 0.1280 g Sbst.: 0.0574 g Pd. —
3. 0.1098 g Sbst.: 0.0492 g Pd.

$PdC_2H_{10}N_2Cl_2$. Ber. Pd 44.47. Gef. Pd 1. 44.90. 2. 44.84. 3. 44.81.

Aus der erhitzten ammoniakalischen Lösung fällt concentrirte Salzsäure Palladosamminchlorid.

0.1752 g Sbst.: 0.0880 g Pd. — 0.0948 g Sbst.: 0.0476 g Pd.
 $PdN_2H_6Cl_2$. Ber. Pd 50.35. Gef. Pd 50.23, 50.21.

2. Pallado-Di-methylamin-Bromid, $Pd[CH_3.NH_2]_2Br_2$.

1. 0.2113 g Sbst.: 0.0682 g Pd. — 0.1972 g Sbst.: 0.0646 g Pd. —
2. 0.1026 g Sbst.: 0.0331 g Pd. — 0.1470 g Sbst.: 0.0480 g Pd. — 3. 0.1443 g Sbst.: 0.0474 g Pd.

$PdC_2H_{10}N_2Br_2$.

Ber. Pd 32.42. Gef. Pd 1. 32.27, 32.75²⁾. 2. 32.26, 32.65. 3. 32.85.

Verwandelt sich unter der Einwirkung von Ammoniak in Palladosamminbromid.

0.1009 g Sbst.: 0.0358 g Pd.
 $PdN_2H_6Br_2$. Ber. Pd 35.44. Gef. Pd 35.47.

¹⁾ Im Folgenden werden mit 1. diejenigen Präparate bezeichnet, die durch Auflösen der rothgefärbten Producte in überschüssiger Base, mit 2. die, welche bei der Einwirkung von wenig Palladohalogenid auf die Base, mit 3. die, welche aus der wässrigen Lösung der freien Palladiumbasen, und mit 4. die, welche aus der wässrigen Lösung der Derivate des Vanquelin'schen Salzes erhalten wurden.

²⁾ Bei der Gewinnung der Methylaminderivate nach 1. scheidet die klare Lösung beim Erwärmen einen geringen schwarzen Bodensatz ab; diese auf geringe Zersetzung hinweisende Erscheinung wird bei den übrigen Basen nicht beobachtet.

3. Pallado-Di-methylamin-Jodid, $\text{Pd}[\text{CH}_3\text{.NH}_2]_2\text{J}_2$.
 3. 0.3260 g Sbst.: 0.0820 g Pd. — 0.1275 g Sbst.: 0.0319 g Pd.
 $\text{PdC}_2\text{H}_{10}\text{N}_2\text{J}_2$. Ber. Pd 25.20. Gef. Pd 25.15, 25.03.
 Bildet mit Ammoniak Palladosamminjodid.
 0.1542 g Sbst.: 0.0415 g Pd.
 $\text{PdN}_2\text{H}_6\text{J}_2$. Ber. Pd 26.99. Gef. Pd 26.91.
4. Pallado-Di-äthylamin-Chlorid, $\text{Pd}[\text{C}_2\text{H}_5\text{.NH}_2]_2\text{Cl}_2$ ¹⁾.
 1. 0.1175 g Sbst.: 0.0471 g Pd. — 2. 0.1020 g Sbst.: 0.0408 g Pd. —
 3. 0.2013 g Sbst.: 0.0803 g Pd. — 4. 0.0999 g Sbst.: 0.0399 g Pd. — 0.1285 g
 Sbst.: 0.0516 g Pd.
 $\text{PdC}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$.
 Ber. Pd 39.82. Gef. Pd 1. 40.09. 2. 40.0. 3. 39.89. 4. 39.94, 40.15.
 Giebt beim Behandeln mit Ammoniak Palladosamminchlorid.
 0.0563 g Sbst.: 0.0284 g Pd. — 0.1570 g Sbst.: 0.0792 g Pd. — 0.1116 g
 Sbst.: 0.0563 g Pd.
 $\text{PdN}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$. Ber. Pd 50.35. Gef. Pd 50.44, 50.45, 50.44.
5. Pallado-Di-äthylamin-Bromid, $\text{Pd}[\text{C}_2\text{H}_5\text{.NH}_2]_2\text{Br}_2$.
 1. 0.0700 g Sbst.: 0.0210 g Pd. — 2. 0.1382 g Sbst.: 0.0414 g Pd. —
 0.1191 g Sbst.: 0.0359 g Pd. — 3. 0.0768 g Sbst.: 0.0229 g Pd. — 0.0774 g
 Sbst.: 0.0233 g Pd. — 4. 0.1110 g Sbst.: 0.0330 g Pd.
 $\text{PdC}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Br}_2$.
 Ber. Pd 29.87. Gef. Pd 1. 39.0. 2. 29.95, 30.14. 3. 29.82, 30.10. 4. 29.83.
 Ammoniak führt das Produkt in Palladosamminbromid über.
 0.0877 g Sbst.: 0.0311 g Pd.
 $\text{PdN}_2\text{H}_6\text{Br}_2$. Ber. Pd 35.41. Gef. Pd 35.46.
6. Pallado-Di-äthylamin-Jodid, $\text{Pd}[\text{C}_2\text{H}_5\text{.NH}_2]_2\text{J}_2$.
 3. 0.0566 g Sbst.: 0.0136 g Pd.
 $\text{PdC}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{J}_2$. Ber. Pd 23.65. Gef. Pd 24.03.
 Wird durch Ammoniak in Palladosamminjodid verwandelt.
 0.2105 g Sbst.: 0.0565 g Pd.
 $\text{PdN}_2\text{H}_6\text{J}_2$. Ber. Pd 26.99. Gef. Pd 26.84.
7. Pallado-Di-propylamin-Chlorid, $\text{Pd}[\text{C}_3\text{H}_7\text{.NH}_2]_2\text{Cl}_2$.
 1. 0.0871 g Sbst.: 0.0313 g Pd. — 2. 0.1136 g Sbst.: 0.0409 g Pd. —
 3. 0.1242 g Sbst. 0.0448 g Pd.
 $\text{PdC}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. Pd 36.03. Gef. Pd 1. 35.93. 2. 36.00. 3. 36.07.
 Bildet unter der Einwirkung von Ammoniak Palladosamminchlorid.
 0.1109 g Sbst.: 0.0560 g Pd.
 $\text{PdN}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$. Ber. Pd 50.35. Gef. Pd 50.49.
8. Pallado-Di-propylamin-Bromid, $\text{Pd}[\text{C}_3\text{H}_7\text{.NH}_2]_2\text{Br}_2$.
 1. 0.1252 g Sbst.: 0.0343 g Pd. — 2. 0.1029 g Sbst.: 0.0283 g Pd. —
 3. 0.0815 g Sbst.: 0.0226 g Pd.
 $\text{PdC}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. Pd 27.69. Gef. Pd 1. 27.39. 2. 27.56. 3. 27.73.
 Wird durch Ammoniak in Palladosamminbromid übergeführt.

¹⁾ Vergl. Müller, Ann. d. Chem. **86**, 366.

0.1396 g Sbst.: 0.0501 g Pd.

$\text{PdN}_2\text{H}_6\text{Br}_2$. Ber. Pd 35.44. Gef. Pd 35.96.

9. Pallado-Di-propylamin-Jodid, $\text{Pd}[\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2]_2\text{J}_2$.

3. 0.1414 g Sbst.: 0.0316 g Pd.

$\text{PdC}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{J}_2$. Ber. Pd 22.26. Gef. Pd 22.34.

Aus der erhitzten ammoniakalischen Lösung wird durch Jodwasserstoff-säure Palladosamminjodid gefällt.

0.0656 g Sbst.: 0.0180 g Pd.

$\text{PdN}_2\text{H}_6\text{J}_2$. Ber. Pd 26.99. Gef. Pd 27.43.

10. Pallado-Di-*i*-butylamin-Chlorid, $\text{Pd}[\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2]_2\text{Cl}_2$.

1. 0.1254 g Sbst.: 0.0416 g Pd. — 2. 0.1097 g Sbst.: 0.0365 g Pd. —

3. 0.1001 g Sbst.: 0.0333 g Pd.

$\text{PdC}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. Pd 32.92. Gef. Pd 1. 33.17. 2. 33.27. 3. 33.26.

Giebt mit Ammoniak Palladosamminchlorid.

0.1020 g Sbst.: 0.0516 g Pd.

$\text{PdN}_2\text{H}_6\text{C}_2$. Ber. Pd 50.35. Gef. Pd 50.58.

11. Pallado-Di-*i*-butylamin-Bromid, $\text{Pd}[\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2]_2\text{Br}_2$.

1. 0.2461 g Sbst.: 0.0643 g Pd. — 3. 0.1067 g Sbst.: 0.0272 g Pd.

$\text{PdC}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. Pd 25.82. Gef. Pd 1. 26.12. 3. 25.96.

Bildet beim Erhitzen mit Ammoniak Palladosamminbromid.

0.0394 g Sbst.: 0.0141 g Pd.

$\text{PdN}_2\text{H}_6\text{Br}_2$. Ber. Pd 35.44. Gef. Pd 35.78.

12. Pallado-Di-*i*-butylamin-Jodid, $\text{Pd}[\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2]_2\text{J}_2$.

3. 0.1241 g Sbst.: 0.0262 g Pd.

$\text{PdC}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{J}_2$. Ber. Pd 21.03. Gef. Pd 21.11.

Auch dieses Product wird durch Ammoniak in Palladosamminjodid übergeführt.

0.0391 g Sbst.: 0.0106 g Pd.

$\text{PdN}_2\text{H}_6\text{J}_2$. Ber. Pd 26.99. Gef. Pd 27.11.

13. Pallado-Di-dimethylamin-Chlorid, $\text{Pd}[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{Cl}_2$.

Fällt auf Zugabe einer 33-prozentigen Lösung von Dimethylamin zu Palladochloridlösung als gelbgefärbter Niederschlag (1) aus, der sich im Ueberschuss der Base löst und nun durch concentrirte Salzsäure in reinem Zustande abgeschieden wird (2). Aus der durch Schütteln mit feuchtem Silberoxyd erhaltenen Lösung der Palladiumbase scheidet concentrirte Salzsäure dasselbe Product aus (3).

1. 0.1056 g Sbst.: 0.0421 g Pd. — 2. 0.1664 g Sbst.: 0.0667 g Pd. —

3. 0.0397 g Sbst.: 0.0278 g Pd.

$\text{PdC}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. Pd 39.81. Gef. Pd 1. 39.97. 2. 40.08. 3. 39.91.

Aus der ammoniakalischen Lösung fällt concentrirte Salzsäure Palladosamminchlorid.

0.0563 g Sbst.: 0.0284 g Pd. — 0.1570 g Sbst.: 0.0792 g Pd.

$\text{PdN}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$. Ber. Pd 50.35. Gef. Pd 50.44, 50.45.

14. Pallado-Di-dimethylamin-Bromid, $\text{Pd}[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Br}_2]$.

Auf gleiche Weise erhalten.

1. 0.1349 g Sbst.: 0.0406 g Pd. — 2. 0.1562 g Sbst.: 0.0452 g Pd. — 0.1104 g Sbst.: 0.0342 g Pd. — 3. 0.0890 g Sbst.: 0.0269 g Pd.

$\text{PdC}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. Pd 29.87. Gef. Pd 1. 30.09. 2. 29.94, 29.40. 3. 30.22.

Giebt mit Ammoniak Palladosamminbromid.

0.1274 g Sbst.: 0.0452 g Pd.

$\text{PdN}_2\text{H}_6\text{Br}_2$. Ber. Pd 35.44. Gef. Pd 35.48.

15. Pallado-Di-diäthylamin-Chlorid, $\text{Pd}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}_2]$.

Der nach 1. erhaltene Niederschlag löst sich im Ueberschuss der Base nicht auf, sondern verwandelt sich in eine grünlich-gelb gefärbte Masse, die bei Gegenwart von Alkohol grün gefärbte Krystalle liefert (2).

1. 0.1246 g Sbst.: 0.0412 g Pd. — 0.0366 g Sbst.: 0.0120 g Pd. — 2. 0.1270 g Sbst.: 0.0418 g Pd. — 0.1033 g Sbst.: 0.0340 g Pd. — 3. 0.0908 g Sbst.: 0.0300 g Pd.

$\text{PdC}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_2$.

Ber. Pd 32.91. Gef. Pd 1. 33.06, 32.79. 2. 32.91, 32.93. 3. 33.04.

Giebt mit Ammoniak Palladosamminchlorid.

0.1252 g Sbst.: 0.0633 g Pd.

$\text{PdN}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$. Ber. Pd 50.35. Gef. Pd 50.56.

16. Pallado-Di-diäthylamin-Bromid, $\text{Pd}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Br}_2]$.

Erhalten auf gleiche Weise: grüngelb gefärbte Nadelchen.

1. 0.1810 g Sbst.: 0.0479 g Pd. — 2. 0.1259 g Sbst.: 0.0328 g Pd. — 3. 0.0606 g Sbst.: 0.0159 g Pd.

$\text{PdC}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. Pd 25.81. Gef. Pd 1. 26.46. 2. 26.05. 3. 26.14.

Giebt mit Ammoniak Palladosamminbromid.

0.1928 g Sbst.: 0.0684 g Pd.

$\text{PdN}_2\text{H}_6\text{Br}_2$. Ber. Pd 35.44. Gef. Pd 35.47¹⁾.

C. Doppelsalze²⁾.

1. Palladochlorid-Methylamin-Chlorhydrat, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HCl}$. Rothbraun gefärbte Blättchen³⁾.

0.0611 g Sbst.: 0.0208 g Pd. — 0.1920 g Sbst.: 0.0653 g Pd.

$\text{PdC}_2\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_4$. Ber. Pd 34.08. Gef. Pd 34.01, 34.04.

2. Palladobromid-Methylamin-bromhydrat, $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HBr}$. Prächtige, grünschillernde, beim Zerreiben roth werdende Blättchen.

0.3091 g Sbst.: 0.0667 g Pd. — 0.1232 g Sbst.: 0.0271 g Pd.

$\text{PdC}_2\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Br}_4$. Ber. Pd 21.71. Gef. Pd 21.58, 21.99.

¹⁾ Die Jodide der zuletzt genannten Verbindungen sind merkwürdiger Weise so leicht zersetzblich, dass wir sie nicht mit Erfolg analysiren konnten.

²⁾ Die Doppelsalze wurden in der eingangs erwähnten Art und Weise gewonnen.

³⁾ Vergl. Lea, Jahresber. 1862, 327.

3. Palladochlorid-Aethylamin-chlorhydrat, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$.
Glänzende, braun gefärbte Blättchen ¹⁾.
0.1844 g Sbst.: 0.0576 g Pd. — 0.1040 g Sbst.: 0.0326 g Pd.
 $\text{PdC}_4\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_4$. Ber. Pd 31.28. Gef. Pd 31.23, 31.35.
4. Palladobromid-Aethylamin-bromhydrat, $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HBr}$.
Roth gefärbte Blättchen.
0.2100 g Sbst.: 0.0422 g Pd. — 0.2020 g Sbst.: 0.0406 g Pd.
 $\text{PdC}_4\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Br}_4$. Ber. Pd 20.53. Gef. Pd 20.10, 20.10.
5. Palladochlorid-Propylamin-chlorhydrat, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$.
Braun gefärbte, glänzende Blättchen.
0.1474 g Sbst.: 0.0423 g Pd. — 0.1186 g Sbst.: 0.0343 g Pd.
 $\text{PdC}_6\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_4$. Ber. Pd 28.90. Gef. Pd 28.70, 28.92.
6. Palladobromid-Propylamin-bromhydrat, $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HBr}$.
Dunkelrothbraun gefärbte Blättchen.
0.1720 g Sbst.: 0.0336 g Pd. — 0.1026 g Sbst.: 0.0205 g Pd.
 $\text{PdC}_6\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Br}_4$. Ber. Pd 19.49. Gef. Pd 19.54, 19.88.
7. Palladochlorid-i-Butylamin-chlorhydrat, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$.
Prächtige, braun gefärbte Blättchen.
0.0771 g Sbst.: 0.0211 g Pd. — 0.1047 g Sbst.: 0.0281 g Pd.
 $\text{PdC}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_4$. Ber. Pd 26.85. Gef. Pd 27.36, 26.84.
8. Palladobromid-i-Butylamin-bromhydrat, $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HBr}$.
Rothbraun gefärbte Blättchen.
0.2511 g Sbst.: 0.0454 g Pd. — 0.0999 g Sbst.: 0.0185 g Pd.
 $\text{PdC}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Br}_4$. Ber. Pd 18.53. Gef. Pd 18.08, 18.50.

Wir beabsichtigen, die vorliegende Untersuchung auch auf die Derivate des Palladodiammins auszudehnen.

190. **F. Kehrmann und A. Duttenhöfer:** Ueber das
Jodmethylat des Dimethyl-pyrons.

(Eingegangen am 21. März 1906.)

J. N. Collie und Th. Tickle haben bekanntlich vor einigen Jahren ²⁾ gezeigt, dass die schon seit längerer Zeit bekannte Verbindung des Dimethylpyrons mit Salzsäure die typischen Eigenschaften eines Salzes hat. Sie haben dann ausser dem Chlorhydrat noch eine ganze Anzahl von meistens gut krystallisirenden Salzen und Doppel-salzen des genannten, nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzten Körpers dargestellt und analysirt.

¹⁾ Vergl. Reckenschuss, Ann. d. Chem. 83, 343.

²⁾ Journ. chem. Soc. 75, 710 [1899].