

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. Kehrman 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 ¹⁾ 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 Doppelsalzen 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].

Diese Arbeit hat den Anstoss zu erneuter und sehr umfassender experimenteller Prüfung der Frage gegeben, ob allgemein Sauerstoffverbindungen zur Salzbildung befähigt seien.

v. Baeyer und V. Villiger¹⁾ haben diese Prüfung unter nommen und die Frage mit »Ja« beantwortet.

Dieselbe Arbeit hatte mich²⁾, zwei Jahre vor dem Erscheinen der Untersuchungen v. Baeyer's und Villiger's, zur Aufstellung der Oxonium- und Thionium-Theorie der Azoxin- und Thionin-Farbstoffe geführt, womit zum ersten Mal die Frage nach der Existenzfähigkeit eigentlicher tertiärer Oxonium-Basen, d. h. solcher, in welchen der mit drei Valenzen am Kohlenstoff haftende Sauerstoff nur noch das Säureradical bindet, aufgeworfen worden ist.

Eine Frucht dieser Theorie ist die bald darauf erfolgte Entdeckung der Azoxonium-³⁾ und Azthionium-Verbindungen⁴⁾ gewesen.

Trotzdem ist die Berechtigung meiner Auffassung in neuerer Zeit von verschiedenen Forschern, unter anderen von O. Fischer und E. Hepp⁵⁾, ferner von Baeyer⁶⁾ und zuletzt theilweise, d. i. mit speciellem Bezug auf die Farbstoffe, auch von A. Hantzsch⁷⁾ bezweifelt worden, während A. Werner⁸⁾ derselben durch die schöne Entdeckung der Carboxonium- und Carbothionium-Körper eine starke Stütze verliehen hat.

Da ich glaube, dass nur Thatsachen beweisen, es aber an solchen noch etwas fehlt, so handelt es sich in erster Linie darum, neue aufzufinden, weniger darum, mit Worten zu argumentiren.

Diesem Gedankengang folgend haben wir, d. i. Hr. Duttonhöfer und ich, zunächst beim Schwefel anfangend, die aromatischen Sulfinbasen dargestellt⁹⁾ und diese Untersuchung weitergeführt. Ueber neue Resultate werden wir demnächst berichten.

Wir haben sodann diejenigen Sauerstoffverbindungen, von denen bekannt ist, dass sie leicht Salze bilden, insbesondere zunächst diejenigen mit ätherartig gebundenem Sauerstoff, daraufhin zu untersuchen begonnen, ob es unter günstigen Umständen gelingen möchte, den secundären Sauerstoff durch Addition von Halogenalkylen oder Alkylsulfaten u. s. w. in tertiären umzuwandeln; in derselben Weise, wie man tertiären Stickstoff in quartären verwandelt, oder anders ausgedrückt, wir haben Versuche zur Umwandlung von Oxin in

¹⁾ Diese Berichte 34, 2679 [1901].

²⁾ Diese Berichte 32, 2601 [1899].

³⁾ Diese Berichte 34, 4170 [1901].

⁴⁾ Diese Berichte 34, 1623 [1901].

⁵⁾ Diese Berichte 38, 3438 [1905].

⁶⁾ Diese Berichte 38, 584 [1905].

⁷⁾ Diese Berichte 38, 2146 [1905]; 39, 153 [1906].

⁸⁾ Diese Berichte 34, 3300 [1901].

⁹⁾ Diese Berichte 38, 4197 [1905].

Oxonium begonnen. Unter den Körpern dieser Gruppe mögen hier zunächst die einfachen Aether, wie Methyl- und Aethyl-Aether, genannt sein. Vom Aethylenoxyd und seinen Analogen ist es zum mindesten wahrscheinlich, dass deren Fähigkeit, Metallsalzlösungen unter Ausscheidung der Hydrate zu zersetzen, in erster Linie auf basische Eigenschaften zurückzuführen ist¹⁾. Endlich kommen Pyron und seine Homologen, sowie Pyran, Furan und ähnliche Substanzen in Betracht.

Unter den genannten Körpern besitzt das Dimethylpyron anscheinend die am deutlichsten ausgeprägten basischen Eigenschaften. Dieser Umstand hat uns veranlasst, es mit Methylsulfat zusammen zu bringen, um zu sehen, ob ein Additionsproduct von Salznatur gebildet würde.

Ein solches entsteht nun in der That ohne Schwierigkeit, wenn man ein Gemisch molekularer Mengen der Componenten einige Wochen hindurch bei Zimmertemperatur sich selbst überlässt.

Die kalte, concentrirte, wässrige Auflösung des Reactionsproductes giebt mit Jodkalium, Platin- und Gold-Chlorwasserstoff, Mercurichlorid, krystallinische Salze, welche von den entsprechenden Dimethylpyronsalzen ganz verschieden sind. Die Untersuchung hat gezeigt, dass es sich um Salze des Trimethyl-pyroniums handelt. Das Jodmethylat besitzt die Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{J} + \text{Dimethylpyron}$; es zerfällt bei 100–110° glatt in gleiche Moleküle der Componenten.

Experimenteller Theil.

Dimethylpyron-sulfomethylat.

12 g reines, gepulvertes und über Schwefelsäure getrocknetes Dimethylpyron wurden in einem 50 ccm-Kölbchen mit 13 g Methylsulfat übergossen, mit einem Korkstopfen verschlossen und unter zeitweiligem Mischen des Inhalts 4 Wochen lang bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Da nach Verlauf dieser Zeit noch einige Krystalle in der honiggelben, dicken, grünlich fluorescirenden Flüssigkeit suspendirt waren, wurden noch einige Tropfen Methylsulfat hinzugefügt, worauf nach 8 Tagen die Krystalle verschwunden waren. Ein Krystallisiren so dargestellten Sulfomethylats ist bisher nicht beobachtet worden.

Dimethylpyron-jodmethylat.

Das Sulfomethylat wurde in wenig kaltem Wasser gelöst und mit dem doppelten Volum einer gesättigten, wässrigen Jodkaliumlösung versetzt. Es schieden sich schnell blättrige, fast farblose Krystalle aus, welche zuletzt einen dicken Krystallbrei bildeten. Um die

¹⁾ Collie und Tickle, loc. cit.

Ausscheidung zu vervollständigen, wurde die Lösung mit festem Jodkalium völlig gesättigt, dann abgesaugt, mit ganz wenig Eiswasser, dann mit Alkohol, mit Aether-Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen.

Das so erhaltene gelblichweisse Krystallpulver bestand, wie die Analyse zeigte, aus fast chemisch reinem Jodmethylat.

$C_8H_{11}JO_2$. Ber. C 36.09, H 4.13, J 47.74.

Gef. » 35.65, » 3.73, » 47.70.

Das Salz besitzt folgende Eigenschaften. Es bildet gelblichweisse, atlasglänzende Blättchen, welche sich sehr leicht in kaltem Wasser, weniger in kaltem Alkohol, nicht in Aether lösen. Die fast farblose Lösung schmeckt salzig und bitter, ähnlich wie Jodkalium, dagegen nicht sauer. Die Reaction auf Lackmus ist schwach sauer. Aus der kalt gesättigten, alkoholischen Lösung fällt Aether das Salz in grossen, fast farblosen Blättern ziemlich vollständig. Erhitzt man die Lösungen, so tritt deutlicher Geruch nach Jodmethyl auf, indem Dimethylpyron entsteht.

Erhitzt man das trockne Salz im Reagensrohr rasch über 100° , so schmilzt es unter Aufschäumen, indem sich Jodmethyl entwickelt; lässt man dann nach beendeter Gasentwicklung erkalten, so erstarrt die Schmelze zu einem Krystallkuchen von Dimethylpyron, welcher genau bei 132° schmilzt.

Bei einem quantitativ durchgeführten Zersetzungsversuch¹⁾ wurde etwas mehr als die theoretische Menge Dimethylpyron und etwa $\frac{3}{4}$ der theoretischen Menge Jodmethyl erhalten.

1.2884 g Sbst.: 0.5367 g CH_3J und 0.6420 g Dimethylpyron. -- Ber. 0.6877 g CH_3J und 0.6007 g Dimethylpyron.

Das Jodmethyl wurde als solches aufgefangen und gewogen, wobei ein geringer Verlust schwer zu vermeiden ist²⁾.

Dimethylpyron-chlormethylat-platinchlorid.

Die kalte, concentrirte Lösung des Sulfomethylats wurde mit einer kalt gesättigten Lösung von Natriumplatinchlorid in starkem Ueberschuss versetzt. Das Chloroplatinat krystallisirte sofort massenhaft in Gestalt orangefarbener Krystallblätter. Aus 12 g Dimethylpyron wurden über 30 g davon erhalten. Zur Entfernung von bisweilen mitauskrystallisirendem Dimethylpyronchloroplatinat werden die abgesaugten Krystalle mit kaltem Wasser verrieben, neuerdings abgesaugt,

¹⁾ Das zu diesem Versuch verwendete Product war nur mit etwas Wasser gewaschen worden.

²⁾ Der Zerfall findet also unter denselben Bedingungen statt, wie derjenige der stark negativ substituirtten Chinolin-Jodmethylate. Vergl. H. Decker, diese Berichte 38, 1104 [1905].

etwas mit Eiswasser und schliesslich mit wenig Alkohol gewaschen. Hierdurch wird jede Spur des in Wasser und Alkohol leicht löslichen Dimethylpyronchloroplatinats entfernt. Zur Analyse wurde das Salz bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet.

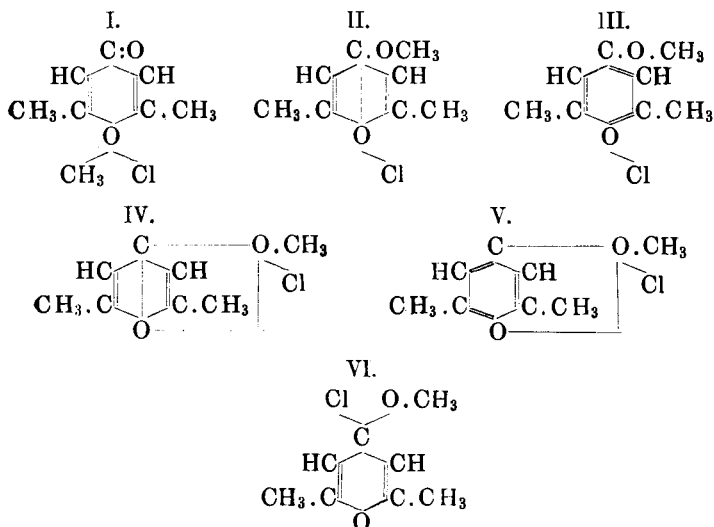
$(C_8H_{11}O_2Cl)_2 + PtCl_4$. Ber. C 28.00, H 3.23, Cl 31.04, Pt 28.42.

Gef. » 27.91, » 3.51, » 31.05, » 28.38.

Es besitzt die folgenden Eigenschaften: Rasch erhitzt, schmilzt es unter Gasentwicklung, jedenfalls Chlormethyl, bei 158° . In kaltem Wasser und Alkohol ist es wenig löslich, etwas mehr in siedendem Alkohol. Kocht man nur einige Minuten, so krystallisirt ein Theil während des Erkaltes in orangefarbenen Blättchen, während der Rest in Dimethylpyronchloroplatinat verwandelt wird. In Aether ist das Salz ganz unlöslich.

Constitution der Pyroniumverbindungen.

Entsprechend den für die Salze des Dimethylpyrons von verschiedenen Chemikern vorgeschlagenen Formeln, kommen für die vorstehend beschriebenen Verbindungen, z. B. für das Chlormethylat, die folgenden Constitutionsformeln in Betracht:



Von diesen sind IV, V und VI sehr unwahrscheinlich, II und III nicht ausgeschlossen, I weitaus am wahrscheinlichsten.

Mit Ausnahme von VI weisen sie alle ein vierwerthiges, IV und V sogar zwei vierwerthige Sauerstoffatome auf. In allen ist ferner, VI ausgenommen, der vierwerthige Sauerstoff der Träger der basischen

Eigenschaften. Schliesslich zeigen Formel I und II die Besonderheit, dass in ihnen der vierwerthige basische Sauerstoff mit drei Valenzen an drei verschiedenen Kohlenstoffatomen haftet. Tertiär gebundener Sauerstoff ist ferner in allen Formeln, VI ausgenommen, enthalten.

Weitere Untersuchungen müssen ergeben, welche von diesen Formeln der Wirklichkeit am nächsten kommt.

Genf, 18. März 1906. Universitätslaboratorium.

191. P. Pfeiffer und J. Monath: Ueber Nitro-stilbene.

(Eingegangen am 26. März 1906.)

Im vorletzten Heft der diesjährigen Berichte beschreiben F. Sachs und S. Hilpert¹⁾ die Darstellung des 2-Nitrostilbens. Auch wir sind seit einiger Zeit mit der Untersuchung der Nitrostilbene beschäftigt, und ist es uns ebenfalls gelungen, das 2-Nitrostilben darzustellen. Im Princip haben wir dieselbe Methode wie Sachs und Hilpert angewandt. Wir sind ausgegangen von dem von Thiele und Escales²⁾ beschriebenen 2,4-Dinitrostilben, haben dasselbe nach ihren Angaben zu dem 2,4-Nitroaminostilben reducirt und aus diesem Körper dann die Aminogruppe entfernt. Jedoch haben wir zum Unterschied von Sachs und Hilpert in wässrig-salzsaurer Lösung diazotirt und dann durch Behandeln des Diazoniumchlorids mit einer alkalischen Zinn-oxydullösung bei 0° den Mononitrokörper gewonnen. Seine Eigenschaften sind die von Sachs und Hilpert angegebenen.

Der Angabe von Thiele, dass sich das 2,4-Dinitrotoluol mit Benzaldehyd condensiren lässt, können wir hinzufügen, dass auch das 2,6-Dinitrotoluol, also dasjenige Dinitrotoluol, bei dem die Nitrogruppen die Methylgruppe einschliessen, durch Condensation mit Benzaldehyd in ein Dinitrostilben übergeführt werden kann. Es tritt hier also keine sterische Hemmung ein. Das 2,6-Dinitro-stilben schmilzt bei 86°. Ebenso leicht lässt sich nach derselben Methode auch 2,4,6-Trinitro-stilben gewinnen, welches, wie wir bei einer Durchsicht der Genfer Dissertationen vor kurzem zufällig fanden, schon von M. Gschwind³⁾ unter Leitung von Ullmann dargestellt worden ist. Es unterscheidet sich nach unserem Befund dadurch charakteristisch von den übrigen, bisher bekannten Nitrostilbenen, dass es eine gut krystallisirte Verbindung mit Benzol eingeht. Dasselbe

¹⁾ Diese Berichte 39, 899 [1906].

²⁾ Diese Berichte 34, 2842 [1901].

³⁾ Dissertation, Genf 1904.