

# Studien über Derivate des Palladosammins.

Von A. Gutbier und A. Krell.

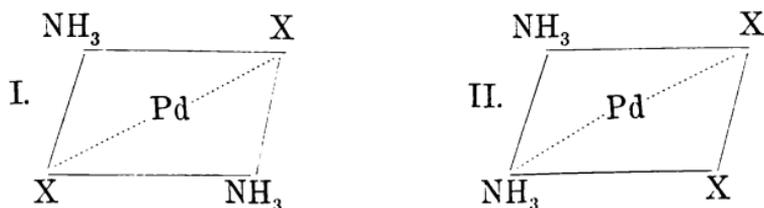
Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Dezember 1905 von A. Gutbier.

Wie die Platinsalze, so geben auch die des Palladiums mit Ammoniak zahlreiche, gut charakterisierte Verbindungen, welche als Salze der Palladiumbasen (Ammine) aufgefaßt werden müssen und analog den Platinbasen konstituiert sind. Im Gegensatz zu den zahlreichen verschiedenen Platinbasen kennt man jedoch vom Palladium bisher nur zwei Klassen derartiger Verbindungen, nämlich solche, die im Molekül zwei Moleküle Ammoniak, und solche, die im Molekül vier Moleküle Ammoniak enthalten. Letztere nennt man Palladodiammine und formuliert sie  $\text{Pd}[\text{NH}_3]_4\text{X}_2$ , die ersteren, mit denen wir uns hier weiter beschäftigen wollen, Palladosammine,  $\text{Pd}[\text{NH}_3]_2\text{X}_2$ .

Die hierher gehörigen Verbindungen sind von Fehling<sup>1)</sup>, Kane<sup>2)</sup>, besonders aber von H. Müller<sup>3)</sup> näher untersucht worden.

Nach der heute geltenden Wernerschen Koordinationslehre und Auffassung über die Konfiguration der Basen kommt den Salzen des Palladosammins die Strukturformel I zu.



Versuche, das Strukturisomere von der Formel II zu isolieren, sind uns, wie wir hier kurz erwähnen möchten, bisher noch nicht gelungen.

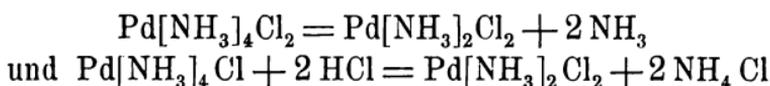
<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut 3, 1235 ff.

<sup>2)</sup> Ebenda.

<sup>3)</sup> Lieb. Ann. 86, 341.

Nun ist es eine längstbekannte Tatsache, daß wässriges Ammoniak mit den Palladohalogeniden in verschiedener Weise zu reagieren imstande ist.

Versetzt man überschüssiges konzentriertes Ammoniak nach und nach mit der Lösung eines Palladohalogenides — wir wollen hier die Verhältnisse beim Palladochlorid schildern und bemerken, daß die gleichen Verhältnisse natürlich auch beim Bromid und Jodid auftreten —, so erhält man eine farblose bis schwach gelbgefärbte Lösung, in welcher das bisher in reinem Zustande noch nicht isolierte Palladodiamminchlorid  $\text{Pd}[\text{NH}_3]_4\text{Cl}_2$  unbedingt angenommen werden muß, und aus welcher sich sowohl beim freiwilligen Verdunsten als auch beim Eindampfen als auch schließlich auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure das Palladosamminchlorid nach den Gleichungen:



in gelbgefärbten, kristallinischen Blättchen abscheidet. Verfährt man aber umgekehrt so, daß man eine mäßig konzentrierte Lösung von Palladochlorid mit Ammoniak versetzt, so beobachtet man, daß ein zunächst entstehender braungefärbter Niederschlag sich nach und nach über braungelb, gelbrot, in einen schließlich rosenrot gefärbten, aus feinen verfilzten Nadeln bestehenden Niederschlag verwandelt, welcher dieselbe prozentuale Zusammensetzung hat wie das Palladosamminchlorid, und welchen man als Vauquelinsches Salz bezeichnet.

Während H. Müller<sup>1)</sup> angenommen hat, daß diese Verbindung als eine Aneinanderlagerung von Palladochlorid mit zwei Molekülen Ammoniak  $\text{PdCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  aufzufassen sei, hat Jörgensen<sup>2)</sup> auf Grund der Reaktionen erkannt, daß dieses Salz entsprechend dem grünen Platinsalz von Magnus als eine Verbindung von Palladodiamminchlorid mit Palladochlorid aufzufassen und demnach als  $\text{Pd}[\text{NH}_3]_4\text{Cl}_2 \cdot \text{PdCl}_2$  zu formulieren ist.

Wir haben zunächst unser Hauptaugenmerk darauf gerichtet, die Konstitution dieser roten Verbindung einwandfrei nachzuweisen, und zu diesem Zwecke eine große Reihe von Ver-

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 85, 341.

<sup>2)</sup> Ausführliches siehe bei Gmelin-Kraut, a. a. O.

suchen angestellt, aus denen hervorgeht, daß die Ansicht Jørgensens richtig ist, und daß die von ihm beschriebenen Reaktionen den Tatsachen entsprechen.

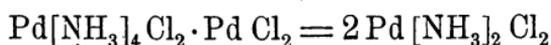
In vielfacher Übereinstimmung mit den älteren Forschern zeigen unsere Beobachtungen, daß das Palladodiamminchlorid-Palladochlorid sich auf manche Weise in Palladosamminchlorid verwandeln läßt<sup>1)</sup>:

1. Erhitzt man das Produkt an der Luft oder in einem indifferenten Gase auf ungefähr 200°, so färbt es sich gelb und stellt dann Palladosamminchlorid dar.

2. Wäscht man das Produkt andauernd mit kaltem Wasser aus, so wird es, ohne daß eine tiefergehende Zersetzung beobachtet werden könnte, gelöst. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Einengen die bekannten gelbgefärbten Blättchen des Palladosamminchlorides ab.

3. Viel energischer und einfacher läßt sich diese Umwandlung dadurch bewirken, daß man das Salz in heißem Wasser löst; unter diesen Bedingungen scheidet sich sofort aus dem Filtrat Palladosamminchlorid ab, während auf dem Filter eine geringe Menge eines braungefärbten Rückstandes bleibt.

Auf Grund dieser drei Versuche steht der Annahme, daß die Umwandlung des Produktes in Palladosamminchlorid durch Wärme oder Wasser nach folgender einfacher Reaktion:



verlaufe, nichts im Wege.

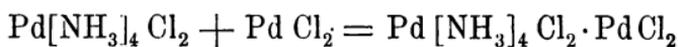
Aber auch noch andere Reaktionen weisen darauf hin, daß die rote Verbindung das Polymere des Palladosamminchlorides ist, wie aus folgenden Angaben hervorgeht:

4. Das Produkt löst sich am besten in feuchtem, schwerer in trockenem Zustande in überschüssigem Ammoniak und verwandelt sich dabei in das oben erwähnte Palladodiamminchlorid, denn diese Lösung scheidet beim Einengen oder beim Zusetzen von konzentrierter Salzsäure das gelbe Palladosamminchlorid ab.

5. Der auffälligste Beweis für die Konstitution des roten Produktes ist unserer Ansicht nach aber der, daß das Pallado-

<sup>1)</sup> Die analytischen Belege finden sich in der Dissertation von A. Krell. Erlangen (Junge & Sohn) 1906.

diamminchlorid-Palladochlorid stets gebildet wird, wenn man die Lösung des Palladodiamminchlorides mit Palladochlorid versetzt. Die sich hierbei abspielende einfache Reaktion:



erklärt die Bildung des Vauquelinschen Salzes in einwandfreier Weise.

Nachdem wir uns nun zunächst mit den einfachsten Palladiumbasen befaßt hatten, erschien es von großem Interesse, nachzusehen, ob nicht auch die organischen Amine als Derivate das Ammoniaks gleiche Reaktionen wie die soeben beschriebenen zeigen würden. Unsere Erwartungen haben sich denn auch in der Folge durchaus bestätigt, soweit die Amine der Fettreihe in Betracht kommen. Wir untersuchten das Verhalten von Methylamin, Äthylamin, Propylamin und Isobutylamin gegen Palladohalogenide und fanden, daß sie Derivate des Vauquelinschen Salzes liefern, wenn wir soviel von der in ca. 33%iger Lösung vorliegenden Base zu der Palladohalogenidlösung tropfen ließen, daß letztere beinahe aufgebraucht war.

Auch in diesen Fällen konnten wir nachweisen, daß diese rosenrot gefärbten Produkte der allgemeinen Formel  $\text{Pd}[\text{R} \cdot \text{NH}_2]_2 \cdot \text{PdX}_2$  entsprechen, denn sie ließen sich 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 löste und die Lösung<sup>1)</sup> entweder konzentrierte oder mit der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure versetzte, in Palladosamminderivate überführen. Auf diese Weise konnten wir direkt die Bromide und Chloride darstellen, welche schöngefärbte Kristalle bilden. Die Chloride sind hell-, die Bromide dunkelgelb gefärbt.

Bei unseren Versuchen, aus diesen Abkömmlingen des Palladochlorides und -bromides durch Schütteln mit feuchtem Silberoxyd die freien Palladiumbasen selbst darzustellen, gewannen wir gelbgefärbte Flüssigkeiten, aus denen die Basen zwar nicht in analysenreinem Zustande isoliert werden konnten, in denen

<sup>1)</sup> Aus der farblosen, bzw. schwach gelbgefärbten Lösung scheiden sich unter besonderen Umständen, wie wir fanden, farblose Kristalle ab, welche voraussichtlich die entsprechenden Derivate des Palladodiammins darstellen. Eine diesbezügliche Untersuchung ist im hiesigen Laboratorium bereits im Gange.

sie aber sicher vorhanden sind. Die Lösungen reagieren stark alkalisch, entwickeln beim Erwärmen mit Ammoniumsalzen Ammoniak und sind zur Salzbildung außerordentlich befähigt. Auf Zusatz von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure scheiden sich die entsprechenden Palladosamminderivate ab. Auf solchem Wege haben wir die Jodide in Gestalt bräunlichgelb gefärbter Kristalle gewonnen.

Die sekundären Amine der Fettreihe reagieren mit den Palladohalogeniden in etwas anderer Weise. Die direkt entstehenden Niederschläge sind nicht rot, sondern gelbgefärbt. In überschüssiger Base löslich sind die Derivate des Dimethylamins, während die des Diäthylamins unlöslich sind. Sie nähern sich in ihren Eigenschaften den jetzt zu behandelnden aromatischen Palladosamminderivaten.

A. Gutbier<sup>1)</sup> hatte gefunden, daß bei der Einwirkung einer geringen Menge des Chlor- oder Bromhydrates des Anilins, der Toluidine und des Xylidins auf überschüssiges Palladohalogenid Doppelsalze und bei der Umkehrung der Reaktion Palladosamminderivate entstehen, welche letztere auch gewonnen werden, wenn man die Basis selbst auf die Palladohalogenidlösung einwirken läßt. Das Hauptunterscheidungsmerkmal zwischen diesen aromatischen und den vorher erwähnten aliphatischen Palladosamminderivaten besteht darin, daß die ersteren in überschüssiger Base nicht löslich, dafür aber aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln umkristallisierbar sind.

Wir haben nun diese interessante Reaktion an verschiedenen typischen Aminen untersucht und zunächst gefunden, daß dieser Fall nicht mehr eintritt, wenn die aromatischen Amine in der Seitenkette alkyliert sind. In diesen Fällen haben wir die Palladosamminderivate als prächtig kristallisierende, hell gefärbte, im Überschuß der Base unlösliche, aber aus großen Mengen verdünnten Alkohols sehr schön kristallisierende Produkte erhalten:

1. durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung der entsprechenden Base auf neutrale wässrige Lösungen von Chloro- und Bromopalladiten,

2. durch Erhitzen der wässrigen Lösungen der von überschüssiger Säure durch Auswaschen mit Wasser befreiten Doppelsalze und

---

<sup>1)</sup> Ber. 38, 2107.

3. dadurch, daß man auf eine überschüssige Menge der in Alkohol gelösten Base geringe Mengen der Palladohalogenidlösung einwirken läßt<sup>1)</sup>).

Ganz besonders interessante und merkwürdige Resultate hatten wir bei den Versuchen, Phenylendiaminderivate des Palladosammmins darzustellen, insofern zu verzeichnen, als wir fanden, daß o-Phenylendiaminchlorid resp. -bromid unter allen Umständen unter Bildung der Palladosamminderivate reagieren; diese letzteren sind so beständig, daß sie sich, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern, aus der entsprechenden verdünnten Halogenwasserstoffsäure umkristallisieren lassen, eine Erscheinung, die bisher in keinem anderen Falle wieder konstatiert werden konnte.

Bei der weiteren Fortsetzung der Untersuchung haben wir schließlich das Verhalten der Palladohalogenide gegen Benzylamin, Dibenzylamin, Pyridin,  $\alpha$ -Picolin und Chinolin studiert. Hier spielen sich ähnliche Reaktionen ab wie bei den alkylierten Anilinen. Als wir versuchten, in der oben beschriebenen Weise die hierher gehörigen Palladosamminderivate der letzteren Basen darzustellen, fanden wir eine neue interessante Tatsache: das Benzylamin zeigte in seinem Verhalten gegen neutrale wässrige Chloro- bzw. Bromopalladitlösungen dieselbe Reaktion wie ein aliphatisches Amin bzw. wie Ammoniak selbst. Zunächst bildet sich ein schwach rötlich gefärbter Niederschlag<sup>2)</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 direkt durch Einwirkung der Base auf Chloro- oder Bromopalladitlösungen erhalten, sondern entstand auch, als wir eine geringe Menge der Palladitlösung mit überschüssigem Dibenzylamin reagieren ließen. Diese Produkte konnten aus Alkohol bequem umkristallisiert werden.

---

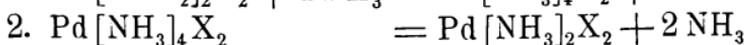
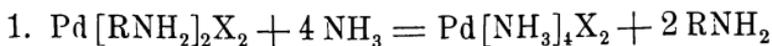
<sup>1)</sup> Es gelang nicht, Palladosamminderivate des Diäthylanilins rein darzustellen.

<sup>2)</sup> Wengleich die Analysenresultate der rötlichgefärbten Zwischenprodukte bisher noch nicht die erhoffte Übereinstimmung mit den berechneten Zahlen aufweisen, zeigen sie uns doch, daß wir es hier mit Derivaten des Vauquelinschen Salzes zu tun haben.

Pyridin und  $\alpha$ -Picolin bilden beim Vermischen mit Palladohalogenidlösungen gelb gefärbte Niederschläge, die sich in überschüssiger Base farblos lösen, und die aus einer derartigen Lösung durch die entsprechende Halogenwasserstoffsäure unverändert abgeschieden werden. Unsere Bemühungen, den von A. Rosenheim und Th. A. Maas<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Pyridin auf Palladochlorid erhaltenen, himbeerrot gefärbten Niederschlag, den die Genannten als eine dem Vauquelinschen Salze entsprechende Pyridinverbindung beschreiben, zu gewinnen, waren nicht von Erfolg gekrönt, und wir erhielten sowohl beim Pyridin wie bei  $\alpha$ -Picolin die gelbgefärbten Produkte, die wir nie mit dem Vauquelinschen Salze vergleichen konnten. Es scheint, als ob beide Basen sofort Palladosamminderivate liefern.

Was schließlich noch das Verhalten des Chinolins gegen Palladohalogenide anbetrifft, so entstehen auch hier direkt Palladosamminderivate, die außerordentlich schwer löslich sind.

Als ganz besonders charakteristische Eigenschaft der beschriebenen organischen Derivate des Palladosammiums hat das Verhalten gegen konzentriertes wässriges Ammoniak zu gelten: die Verbindungen werden von warmem Ammoniak zu farblosen Lösungen des Palladodiamminchlorids, -bromids resp. -jodids aufgenommen, indem Ammoniak an die Stelle der organischen Base tritt. Beim Kochen derartiger farbloser Lösungen wird die organische Base aus der Flüssigkeit, welche beim Erhitzen eine gelbe Farbe annimmt, quantitativ entfernt. Durch die entsprechende Halogenwasserstoffsäure wird dann aus derartigen, bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches erhitzten Lösungen das Palladosamminderivat in Gestalt der bekannten schwer löslichen Kristallmassen abgeschieden. Dieser Prozeß, welcher folgenden Gleichungen entspricht:



wurde in jedem Falle durchgeführt, und das erhaltene Palladosamminderivat wurde jedesmal analysiert<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Z. f. anorg. Chem. 11 (1898), S. 331.

<sup>2)</sup> Die experimentellen Belege unserer gemeinschaftlichen Untersuchungen haben wir Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, S. 2105, 2107, 3869; 39, S. 616 und 1292, sowie Z. f. anorg. Chem. 46, S. 23 niedergelegt.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1906

Band/Volume: [38](#)

Autor(en)/Author(s): Gutbier Alexander, Krell A.

Artikel/Article: [Studien über Derivate des Palladosammins. 140-146](#)