

437. Hague, Arnold. Geology of the Eureka district, Nevada; with an Atlas. (Monographs of the U. S. Geological Survey; Vol. XX.) Washington 1892.
717. Fischer, Ferd. Taschenbuch für den Feuerungstechniker. 2. Aufl. Stuttgart 1893.
608. Day, David T. Mineral resources of the United States. Calendar year 1891. Washington 1893.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

Mittheilungen.

442. Arthur W. Palmer und H. S. Grindley: Ueber die Oxydation von Pentamidobenzol.

(Eingegangen am 4. August.)

Vor etwa fünf Jahren hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit C. Loring Jackson in einer vorläufigen Notiz über Pentamidobenzol¹⁾ die Resultate einiger Versuche über das Studium der Oxydation dieser Substanz veröffentlicht. Kurz nachdem diese Notiz geschrieben war, erschien die Abhandlung von Andrew Barr »Ueber die Darstellung von Nitraminen aus Nitrophenolen«²⁾, in welcher er das Pentamidobenzolchlorhydrat beschrieb, das er durch Reduction von Trinitrophenylendiamin erhalten hatte. Da Barr's Abhandlung etwa zwei Wochen früher datirt war, als die von Palmer und Jackson, so veröffentlichten die Verfasser der letzteren die Resultate³⁾, welche bis zu jener Zeit erhalten worden waren, da sie sich nicht in Barr's Untersuchungen über diesen Gegenstand eindringen wollten, und liessen dieses Arbeitsgebiet fallen.

Seit jener Zeit ist nichts in dieser speciellen Arbeitsrichtung veröffentlicht worden, wir haben daher neuerdings das Studium des Pentamidobenzols wieder aufgenommen und theilen hierdurch die Resultate einiger vorläufiger Versuche über die Oxydation dieses Körpers mit. Die Leichtigkeit, mit welcher die Substanz durch den Sauerstoff der Luft angegriffen wird, veranlasste uns zu dem Versuch, ihre Oxydation durch die gewöhnliche Methode des Durchsaugens eines Luftstromes durch ihre Lösung zu bewirken.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1706.

²⁾ Diese Berichte 21, 1541.

³⁾ Proceed. Amer. Acad. S. 105.

1 g reines Pentamidobenzolchlorhydrat und 2 g Natriumacetat wurden in 150 ccm Wasser gelöst und 48 Stunden lang bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ein Luftstrom durch die Lösung geleitet. Dieselbe nimmt sofort eine tief kirschrothe Farbe an, sehr bald beginnen sich Flocken einer braunen Substanz abzuscheiden und diese Ausscheidung dauert so lange an, bis nach einigen Stunden die Reaction vollendet ist und beim Filtriren eine vollkommen farblose Flüssigkeit abläuft und das tiefbraune feste Oxydationsproduct erhalten wird. Das Product ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und scheint von solchen Lösungsmitteln, welche überhaupt darauf einwirken, verändert zu werden, so dass es unthunlich war, dasselbe durch die gewöhnliche Methode des Umkrystallisirens zu reinigen. Nach mannigfachen Versuchen erschien es am besten, nur mit kaltem Wasser vollständig auszuwaschen. Das so bereitete Product wurde nach dem Trocknen im Vacuum über Kalk und Chlorcalcium analysirt, und dabei die folgenden Resultate erhalten. Die mit zwei verschiedenen Specimen des Oxydationsproductes, die aus verschiedenen Proben von Material aber nach genau dem gleichen Process dargestellt worden waren, erhaltenen Analysenzahlen sind unter I und II wiedergegeben:

Analyse: Ber. für $C_6H_7N_3O_2$.

	Procente: C 47.06,	H 4.57,	N 27.45.
Gef. I.	» » 47.03,	» 4.88,	» 28.48.
» II.	» » 47.03, 47.17,	» 4.93, 4.64,	» 27.06.

Die Substanz enthält kein Chlor.

Diese Resultate stimmen sehr gut auf die aus der oben angegebene Formel, $C_6H_7N_3O_2$, berechneten Werthe, und man kann daher annehmen, dass zwei Amidogruppen im Pentamidobenzol durch zwei Sauerstoffatome ersetzt worden sind, wie das bei der Bildung von Chinon aus Paraphenyldiamin stattfindet.

Dass aus einem Molekül Pentamidobenzol zwei Amidogruppen ausgeworfen worden sind, wurde durch Bestimmung des im Filtrat des Oxydationsproductes enthaltenen Ammoniaks bewiesen. So wurde in dem beim Behandeln von 1 g Pentamidobenzolchlorhydrat erhaltenen Filtrat durch Zusatz von Natron und darauf folgende Destillation eine 0.09926 g Stickstoff oder 9.926 pCt. vom Gewicht der angewandten Substanz entsprechende Menge Ammoniak gefunden, das sind annähernd zwei Fünftel der darin enthaltenen Stickstoffmenge.

Ber. für $C_6H(NH_2)_5(HCl)_3$ Procente: N 26.67.

Ferner zeigte die Bestimmung der Menge freier Säure und des Ammoniaks im Filtrat, dass aus einem Molekül der Ausgangssubstanz drei Moleküle Säure in Freiheit gesetzt worden waren.

Eigenschaften. Die Substanz, Triamidochinon (?) oder Amidodiimidhydrochinon (?), wie oben erhalten, stellt ein dunkelbraunes Pulver dar, welches unter dem Mikroskop hauptsächlich aus unregelmässigen, verknöteten Aggregaten undeutlicher Prismen, sowie aus einem amorphen Theil bestehend erscheint. Es schmilzt nicht, sondern verliert schon bei einer mässigen Temperatur Ammoniak, welches sich durch seinen Geruch sofort bemerkbar macht. Bei hoher Temperatur bildet sich ein weisses Sublimat, welches anscheinend aus Ammoniumcarbonat besteht, und eine nicht flüchtige, schwarze, kohleartige Masse bleibt zurück.

Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Amylalkohol, Aether, Benzol, Toluol, Phenol, Anilin, Toluidin, Nitrobenzol, Chloroform etc. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich zu einer mahagonifarbigen zähen Flüssigkeit, aus welcher sich beim Verdünnen mit Wasser dunkelbraune Flocken ausscheiden, die aber aus einem Zersetzungsproduct zu bestehen scheinen. In rauchender Salpetersäure löst sich das Product leicht auf und bei der freiwilligen Verdunstung der Lösung hinterbleibt eine halbkrySTALLINISCHE Masse, welche noch nicht weiter untersucht worden ist. In concentrirter Salzsäure löst es sich sehr wenig, aber hinreichend, um der Lösung eine bernsteinartige Färbung zu ertheilen, und dasselbe findet bei Eisessig statt. In verdünnter Natron- oder Kalilauge löst sich die Verbindung wenig und ertheilt der Flüssigkeit eine blaue Färbung, welche nach einiger Zeit verblasst, während ein schmutzig-brauner Niederschlag auftritt.

Beim zwei- bis dreistündigen Erhitzen mit 9procentiger Salzsäure im geschlossenen Rohr auf Temperaturen von 130—150° bleibt die Substanz scheinbar unverändert, doch hat sie ein Drittel des in ihr enthaltenen Stickstoffs verloren, welcher in der Lösung in Gestalt von Ammoniumchlorid sich vorfindet. Erhitzt man 8 bis 10 Stunden mit 9procentiger Salzsäure auf Temperaturen, die zwischen 130 und 160° liegen, so scheint keine weitere Veränderung einzutreten. In dieser Beziehung verhält sich die Substanz also gänzlich verschieden von dem Amidodiimidoresorcin Schreder's¹⁾, mit dem sie isomer ist, und welches, wie Merz und Zelter²⁾ gezeigt haben, bei derselben Behandlung all seinen Stickstoff verliert und in Trioxychinon übergeht.

Beim Durchleiten eines Luftstromes durch eine Lösung von Pentamidobenzolchlorhydrat in Wasser ohne Natriumacetat scheidet sich ein dunkelbrauner flockiger Niederschlag aus, welcher sich in Wasser zu einer tief rothbraun gefärbten Flüssigkeit auflöst, aus welcher er sich auf Zusatz von Salzsäure in der ursprünglichen Form wieder abscheidet. Dieses Product enthält Chlor und ist anscheinend

1) Ann. d. Chem. 158, 252.

2) Diese Berichte 12, 2040.

das Hydrochlorat eines Amidoderivats des Chinons und wahrscheinlich identisch mit dem bei der Oxydation mittels Eisenchlorid erhaltenen Product.

Pentamidotoluolchlorhydrat giebt bei der Oxydation durch einen Luftstrom in der oben beschriebenen Weise ein in jeder Beziehung ähnliches Product wie das aus Pentamidobenzolchlorhydrat entstehende, aber etwas weniger unlöslich wie dieses. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_7H_9N_3O_2$.

Procente: C 50.30, H 5.38, N 25.14.

Gef. » » 50.80. » 5.05, » 24.26.

Die Differenzen zwischen den gefundenen und den aus der Formel $C_7H_9N_3O_2$ berechneten Werthen sind nicht überraschend, wenn man bedenkt, mit welcher Leichtigkeit Ammoniak aus der Verbindung austritt, und wie schwierig es ist, die Substanz zu reinigen. Man ist daher in jeder Beziehung berechtigt, diesen Körper als das Homologe des aus Pentamidobenzol entstehenden Productes anzusehen.

Die Untersuchung dieser Oxydationsproducte, sowie des Pentamidobenzols und des Pentamidotoluols im Allgemeinen wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden.

Chemisches Laboratorium, Universität von Illinois. 15. Juli 1893.

443. Spencer Umfreville Pickering: Die Hydrate der Jodwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 9. August.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich die Isolirung eines neuen Hydrats der Chlorwasserstoffsäure mit 3 Mol. Wasser beschrieben, dessen Anwesenheit in Lösung in sehr markirter Weise durch einen Krümmungswechsel in den Dichten an dem in Rede stehenden Punkt angezeigt wurde. Ich prüfte darauf²⁾ die Dichten der Bromwasserstoffsäurelösungen und fand zwei Knicke, welche die Existenz von Hydraten mit 3 bezw. 4 Mol. Wasser anzeigten, welche beide später in krystallinischem Zustande isolirt wurden. In sechs Fällen im Ganzen sind neue Hydrate isolirt worden, eine Folge davon, dass ihre Existenz im Voraus angezeigt war durch Knicke in den Eigenschaften der Lösungen, und weitere Beispiele von ähnlichem Charakter würden überflüssig sein, um das wirkliche Vorhandensein dieser Knicke festzustellen und zu beweisen, dass sie von der Anwesenheit von Hydraten in Lösung herrühren. Es war jedoch von Interesse, festzustellen,

¹⁾ Diese Berichte 26, 277.

²⁾ Phil. Mag. 1893.