

**365. P. T. Cleve: Ueber 2:1:7 Chlornitronaphtalin-sulfosäure.**

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Das Chlorid der Säure wurde durch Eintragen des fein zerriebenen Chlorids der 2:7 Chlorsulfonsäure in abgekühlte, rauchende Salpetersäure (1.5 spec. Gewicht) erhalten. Die Nitrirung tritt augenblicklich ein, und man erhält einen Brei von Krystallen, welche man absaugt und mit Eisessig wäscht.

Das Hauptproduct ist das Chlorid der 1:2:7 Säure, aber in den Mutterlängen bleiben minimale Mengen eines anderen Chlorids, welches bei etwa 145° schmilzt und nicht untersucht wurde. Das Chlorid wurde mit Barytwasser zerlegt und die Derivate der Säure aus dem Baryumsalze dargestellt.

Das Kaliumsalz,  $C_{10}H_5(NO_2)Cl \cdot SO_3K$ , löst sich leicht in kochendem, schwer in kaltem Wasser und bildet blassgelbliche Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
K	12.04	12.01 pCt.

Das Natriumsalz bildet leicht lösliche, dünne Nadeln.

Das Silbersalz krystallisirt in feinen, fast weissen, in heissem Wasser leicht löslichen Nadeln.

Das Calciumsalz,  $[C_{10}H_5NO_2 \cdot Cl \cdot SO_3]_2Ca + 5H_2O$ , schießt in glänzenden, dünnen Nadeln an, welche sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösen und über Schwefelsäure 3 Moleküle Wasser verlieren.

	Gefunden	Berechnet
Ca	5.66	5.69 pCt.
H <sub>2</sub> O	13.25	12.81 »

Das Baryumsalz,  $[C_{10}H_5NO_2ClSO_3]_2Ba + 3H_2O$ , bildet sehr schwerlösliche, lange, asbest-ähnliche Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Ba	17.78	17.94 pCt.
H <sub>2</sub> O	7.61	7.07 »

Der Aethyläther,  $C_{10}H_5NO_2ClSO_3 \cdot C_2H_5$ , wurde durch Zersetzung des Silbersalzes mit Aethyljodid dargestellt. Fast farblose, in Alkohol und Chloroform sehr schwer lösliche, mikroskopische Nadeln, welche bei 184° schmelzen.

	Gefunden		Berechnet
C	44.48	44.59	45.66 pCt.
H	3.33	3.23	3.17 »

Die beiden Analysen sind mit verschiedenem Material ausgeführt.

Das Chlorid,  $C_{10}H_5 \cdot NO_2 \cdot Cl \cdot SO_2 Cl$ , bildet kleine, hellgelbliche, in Eisessig und Chloroform sehr schwerlösliche Nadeln, welche bei  $219^{\circ}$  schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
N	4.75	4.58 pCt.
S	10.75	10.46 >
Cl	23.26	23.18 >

Das Amid,  $C_{10}H_5 \cdot NO_2 \cdot Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$ , durch Kochen des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak erhalten, bildet feine, blassgelbe, asbestähnliche Nadeln, die bei  $247^{\circ}$  schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
N	9.88	9.78 pCt.
Cl	12.41	12.36 >

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf 1 : 2 : 7 Chlorid.

Wenn man das Chlorid, in Eisessig gelöst, mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, so bilden sich fast augenblicklich feine, schwer lösliche Krystallnadeln, welche aus Eisessig umkrystallisirt bei  $217^{\circ}$  schmelzen und der Zusammensetzung  $(C_{10}H_5 \cdot NO_2 \cdot Cl)_2 S_2$  entsprechen.

	Gefunden	Berechnet
N	5.83	5.87 pCt.
Cl	14.92	14.84 >

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf 1 : 2 : 7 Amid.

Das Amid wurde in Eisessig gelöst, die Lösung mit Jodwasserstoffsäure versetzt und bis zur Entfärbung mit Phosphor gekocht. Beim Erkalten schieden sich kleine Krystallnadeln ab, welche sich in Wasser fast vollständig lösten. Die Lösung mit Ammoniak gefällt gab kleine gelbliche Krystallnadeln, welche sich in Alkohol leicht lösten und bei  $180^{\circ}$  schmolzen. Die Verbindung war chlorfrei und war das Amid der 1 : 7 Amidonaphtalinsulfonsäure,  $C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$  <sup>1)</sup>.

	Gefunden	Berechnet
N	12.78	12.61 pCt.

Mit Acetanhydrid gab das Amid ein bei  $213^{\circ}$  schmelzendes Acetylderivat.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf 1 : 2 : 7 Chlorid.

Destillirt man das Chlorid mit überschüssigem Phosphorpentachlorid, so bekommt man ein Trichlornaphtalin, welches sich in kleinen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3266.

in Alkohol und Eisessig leicht löslichen Krystallkörnern abscheidet. Es schmilzt bei 75,5°.

	Gefunden	Berechnet
Cl	46,66	45,98 pCt.

Dieses Trichlornaphtalin ist früher von Alén<sup>1)</sup> aus  $\alpha$ -Nitro-2:7 disulfonsäure erhalten.

Einwirkung von Schwefelammonium auf  
1 : 2 : 7 Nitrochlorsulfonsäure.

Das Natriumsalz in Wasser gelöst wurde mit Schwefelammonium gekocht. Bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure erhält man einen amorphen citronengelben Niederschlag, welcher sich in reinem Wasser löst und sich aus der Lösung durch Salze abscheidet. Die Verbindung färbt sich an der Luft tief grün und wurde nicht weiter untersucht. Sie war wahrscheinlich eine Sulfo-amido-sulfonsäure.

1 : 2 : 7 Amidochlorsulfonsäure,  $C_{10}H_5 \cdot NH_2 \cdot Cl \cdot SO_3H$ .

Kocht man das Kaliumsalz der Nitrochlorsulfonsäure mit berechneten Mengen von Eisenvitriol und Kaliumhydrat, so erhält man nach dem Erkalten der filtrirten Lösung ein schwerlösliches Kaliumsalz. Die in der Wärme gesättigte Lösung dieses Salzes giebt mit Chlorwasserstoffsäure mikroskopische, feine, röthlich gefärbte Nadeln, welche in kochendem Wasser ziemlich löslich sind und kein Krystallwasser enthalten.

	Gefunden	Berechnet
N	5,42	5,44 pCt.
Cl	13,68	13,75 »
S	12,57	12,43 »

1 : 2 : 7 Dichlorsulfonsäure,  $C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_3H$ .

Das Kaliumsalz der Amidosäure wurde mit Kupferchlorür und Chlorwasserstoffsäure erhitzt und eine verdünnte Lösung von Kaliumnitrit allmählich zugegeben. Nach Neutralisiren mit Kaliumcarbonat erhält man ein sehr schwerlösliches, mikrokrySTALLINISCHES Kaliumsalz, welches mit Phosphorpentachlorid behandelt ein Chlorid gab. Dieses Chlorid wurde mit Barytwasser gekocht und aus dem Barymsalz wurden die übrigen Derivate der Säure dargestellt.

Das Kaliumsalz,  $C_{10}H_5Cl_2SO_3K$ , bildet kleine, schwer lösliche Nadeln, welche wasserfrei sind.

	Gefunden	Berechnet
K	12,42	12,25 pCt.

<sup>1)</sup> Oefversigt af K. Svenska Vetensk. Akad. Förhandlingar 1884 No. 2, S. 97.

Das Natriumsalz,  $2(C_{10}H_5Cl_2SO_3Na) + H_2O$ , bildet feine, in heissem Wasser leicht lösliche, nicht verwitternde Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Na	7.33	7.47 pCt.
H <sub>2</sub> O	3.39	2.92 »

Das Silbersalz,  $C_{10}H_5Cl_2SO_3Ag + H_2O$ , ist ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und bildet kleine, platte Nadeln, welche über Schwefelsäure das Krystallwasser nicht abgeben.

	Gefunden	Berechnet
Ag	26.51	26.82 pCt.
H <sub>2</sub> O	4.36	4.48 »

Das Magnesiumsalz,  $[C_{10}H_5Cl_2SO_3]_2Mg + 9H_2O$ , scheidet sich beim Erkalten einer in der Wärme gesättigten Lösung als ein körniger, von sehr feinen Nadeln gebildeter Niederschlag ab. Es löst sich leicht in heissem Wasser. Ueber Schwefelsäure getrocknetes Salz gab:

	Gefunden	Berechnet
Mg	3.05	3.25 pCt.
H <sub>2</sub> O	22.06	21.96 »

Das Calciumsalz,  $[C_{10}H_5Cl_2SO_3]_2Ca + 2H_2O$ , bildet kleine Nadeln, welche sich in heissem Wasser schwer lösen und über Schwefelsäure Wasser nicht abgeben.

	Gefunden	Berechnet
Ca	6.47	6.37 pCt.
H <sub>2</sub> O	5.43	5.73 »

Das Baryumsalz,  $[C_{10}H_5Cl_2SO_3]_2Ba + 3H_2O$ , ist auch in kochendem Wasser sehr schwer löslich und bildet sehr kleine Nadeln. Das Salz giebt über Schwefelsäure kein Wasser ab, verliert 2 Mol. bei 130° und das dritte bei 170°.

	Gefunden	Berechnet
Ba	18.32	18.45 pCt.
H <sub>2</sub> O	8.26	7.27 »

Das Aethyläther,  $C_{10}H_5Cl_2SO_3 \cdot C_2H_5$ , krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, welche bei 123° schmelzen und in kaltem Alkohol sehr schwer löslich sind.

	Gefunden	Berechnet
Cl	23.71	23.25 pCt.

Das Chlorid,  $C_{10}H_5Cl_2SO_2Cl$ , bildet kleine compacte Nadeln, die bei 124° schmelzen und sich in Eisessig, Benzol und Chloroform leicht lösen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	35.90	35.64 pCt.

Das Amid,  $C_{10}H_5Cl_2SO_2NH_2$ , durch Kochen des Chlorids mit Alkohol und Ammoniak dargestellt, bildet mikroskopische, wohl ausgebildete, in Alkohol schwer lösliche Krystalle, die bei  $227^{\circ}$  schmelzen.

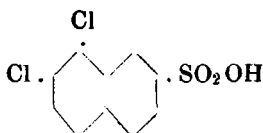
	Gefunden	Berechnet
N	5.03	5.07 pCt.

#### Hydrolyse der 1:2:7 Dichlorsulfonsäure.

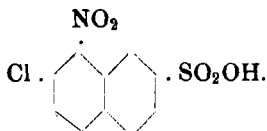
Das Kaliumsalz der Säure, mit syrupidicker Phosphorsäure gemengt, wurde mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Man erhält als Destillat Oeltropfen, welche, durch Destilliren in Wasserdampf gereinigt, beim Abkühlen fest werden. Aus Alkohol krystallisirt, bildet das Product farblose Blättchen, die bei  $34^{\circ}$  schmelzen und aus 1:2-Dichlornaphthalin,  $C_{10}H_6Cl_2$ , bestehen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	35.77	36.01 pCt.

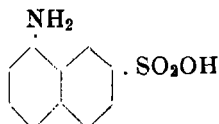
Es ist hierdurch bewiesen, dass die Dichlorsulfonsäure ist



und die Nitrochlorsulfonsäure

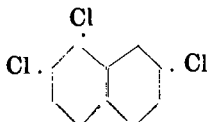


Dies stimmt auch damit, dass das Amid der Nitrochlorsulfonsäure mit Jodwasserstoffsäure das Amid

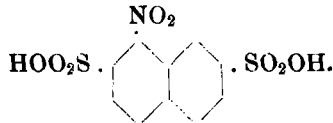


giebt.

Das bei  $75.5^{\circ}$  schmelzende Trichlornaphthalin, welches von Alén zuerst dargestellt ist, muss folglich



sein, und die von Alén dargestellte  $\alpha$ -Nitro-2:7-disulfonsäure



Nach Armstrong und Wynne soll das 1:2:7 Trichlor-naphtalin bei 83° bis 84° schmelzen<sup>1)</sup>.

Upsala. Universitäts-Laboratorium.

### 366. Ludwig Medicus: Zur quantitativen Bestimmung des Bleies.

[Mittheilung aus dem technol. Institut der Universität Würzburg. — No. 8.]

(Eingegangen am 1. August.)

In dieser vorläufigen Mittheilung seien kurz einige Versuche besprochen, die angestellt wurden, um zu einer für die Technik bequemen, rasch durchführbaren Bestimmung des Bleies in Bleiglanzen zu gelangen. Ich beabsichtige dabei, den Bleiglanz in Salzsäure zu lösen und das Blei als Bleioxydkali von den andern Basen zu trennen. Aus diesem Grunde wurde versucht, ob es gelingen würde, das Blei in dieser alkalischen, chlorkaliumhaltigen Lösung direct oder indirect schliesslich als Superoxyd zu fällen.

Ich versuchte dies zunächst auf einem Umwege elektrolytisch durchzuführen und wollte das Blei aus der alkalischen Lösung als Oxalat fällen. Bei Abwesenheit von Chloriden geht das gut: Ich löste

$$0.4508 \text{ g Pb(NO}_3)_2 = 0.3253 \text{ g PbO}_2$$

in concentrirter Kalilauge, fällte aus dieser Lösung das Blei als Oxalat (nach von Reis<sup>2)</sup>), löste das Oxalat nach dem Auswaschen in Salpetersäure und elektrolysirte nach der Classen'sche Methode. Es wurden erhalten:

Gefunden . . .	0.3246 g PbO <sub>2</sub>
Berechnet . . .	0.3253 g
Differenz: —	0.0007 g.

<sup>1)</sup> Abstracts of the Proceedings of the Chem. Soc. 1889, No. 65, S. 50.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1174.